

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Modificaciones microestructurales mineralógicas y geoquímicas en bentonitas sometidas a cambios térmicos e hidráulicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Roberto Gómez Espina**

Directora

**María Victoria Villar García**

**Madrid**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**

***Departamento de Mineralogía y Petrología***



***TESIS DOCTORAL***

**MODIFICACIONES MICROESTRUCTURALES,  
MINERALÓGICAS Y GEOQUÍMICAS EN BENTONITAS  
SOMETIDAS A CAMBIOS TÉRMICOS E HIDRÁULICOS**

Memoria para optar al grado de doctor presentada por

**Roberto Gómez Espina**

Directora

**María Victoria Villar Galicia**

Tutora

**Emilia García Romero**

Madrid, 2019



**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**

***Departamento de Mineralogía y Petrología***



***TESIS DOCTORAL***

**MODIFICACIONES MICROESTRUCTURALES,  
MINERALÓGICAS Y GEOQUÍMICAS EN BENTONITAS  
SOMETIDAS A CAMBIOS TÉRMICOS E HIDRÁULICOS**

Memoria para optar al grado de doctor presentada por

**Roberto Gómez Espina**

Directora

**María Victoria Villar Galicia**

Tutora

**Emilia García Romero**

Madrid, 2019







UNIVERSIDAD  
COMPLUTENSE  
MADRID

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS  
PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. Roberto Gómez Espina,  
estudiante en el Programa de Doctorado Geología e ingeniería geológica,  
de la Facultad de Ciencias Geológicas ☒ de la Universidad Complutense de  
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y  
titulada:

Modificaciones microestructurales, mineralógicas y geoquímicas en bentonitas sometidas a cambios térmicos e hidráulicos

y dirigida por: María Victoria Villar Galicia

**DECLARO QUE:**

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 27 ☒ de junio ☒ de 2019 ☒

Fdo.: 

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en  
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.



**Dedicado a mis padres**



*"...and that, my liege, is how we know the Earth to be banana shaped."*

-Sir Bedevere-

Monty Python and the Holy Grail



## Agradecimientos

Después de este largo periodo de tiempo que por fin ha dado lugar a la elaboración de esta memoria, hay gran cantidad de personas a las que debería hacer llegar mi más sincera gratitud. Espero me perdonen aquellas que no aparecen incluidas aquí.

En primer lugar, a mi directora de tesis, María Victoria Villar, que a pesar de que seguramente habrá perdido la fe en mí en numerosas ocasiones, siempre ha estado disponible con la buena voluntad que la caracteriza para ayudarme a llevar a buen puerto este trabajo.

A Marisa García Romero, del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid, como mi tutora en esta tesis, por toda su ayuda estos últimos años.

Por sus aportes en las distintas etapas de mi desarrollo como investigador, agradecer su apoyo a Jaime Cuevas, del Departamento de Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid, a José Fernández Barrenechea y Javier Luque, del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. Y, por supuesto a la gente del CIEMAT, Pedro Luis, Antonio, Lorenzo, María Jesús, Alicia, Juan, Ana María, Paloma y un largo etc., y con especial cariño a Ramón Campos.

Agradecer por muchas cosas, pero sobre todo por los buenos momentos, a mis compañeros becarios del CIEMAT, conocerlos fue una de las mejores partes de esta experiencia: Irene, Juan, Luis, Pepín, Nayrobi, Henar, Vanesa, Elena, Ana, Sofía, Marta, María, Cristóbal, Jose, David...

También a mis compañeros geólogos de carrera, sin entrar en detalle de todo lo que aprendí con ellos: Almu, Miguelón, Natalia, Manu, Miguelín, Miriam, Berni, Irene, Rubén, Franco, Camino, Pablo, Yoyi, Jorgito... son muchos más.

Otros geólogos, ingenieros y científicos que han marcado mi desarrollo profesional durante este tiempo, con especial mención a Delia. Entre ellos se encuentran también mis actuales colegas de trabajo en la UNAB: Manuel, Alejandro, Cristian, Jonathan, Mario, Pato, María Jesús, Karen, Edgar, Pablo, etc.

Gracias a Vali, por contagiar su energía y alegría inagotable.

Por último, pero no por ello menos importante, sino todo lo contrario, quiero agradecer y dedicar este trabajo a toda mi familia, especialmente a mis padres.





## Índice

Resumen.....	i
Abstract.....	iii
Estructura de la tesis .....	v
1 INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Objetivos .....	3
1.2 Publicaciones .....	5
2 ANTECEDENTES.....	9
2.1 Gestión de los residuos radiactivos en España .....	9
2.2 Almacenamiento geológico profundo .....	13
2.3 La barrera de bentonita .....	17
2.3.1 Mineralogía.....	19
2.3.2 Porosidad y agua en la bentonita.....	26
2.3.3 Propiedades químicas.....	31
2.3.4 Propiedades hidro-mecánicas .....	33
2.3.5 Propiedades de la bentonita en estado no saturado .....	35
2.4 Evolución a largo plazo del almacenamiento geológico profundo .....	39
2.5 Estudios previos en el campo del comportamiento Termo-Hidro-Mecánico y Químico de la bentonita.....	42
2.5.1 Proyectos FEBEX y Near Field Processes (NF-PRO) .....	42
2.5.2 Proyecto Temperature Buffer Test (TBT).....	45
2.5.3 Otros estudios de laboratorio.....	47
3 MATERIAL.....	53
3.1 Bentonita FEBEX.....	54
3.1.1 Contexto geológico regional.....	56
3.1.2 Geología de la Serrata de Níjar y formación del yacimiento de bentonitas .....	57
3.1.3 Propiedades de la bentonita FEBEX .....	59
3.2 Bentonita MX-80.....	64
3.2.1 Contexto geológico regional.....	64
3.2.2 Propiedades de la bentonita MX-80.....	67
4 METODOLOGÍA.....	71
4.1 Preparación de las muestras.....	71

4.2	Descripción de los dispositivos experimentales .....	73
4.2.1	Ensayos THM en celdas largas .....	73
4.2.2	Ensayos en edómetros.....	80
4.2.3	Ensayos de determinación de la curva de retención a volumen constante .....	85
4.2.4	Preparación de muestras para estudios microestructurales .....	88
4.3	Técnicas analíticas .....	90
4.3.1	Caracterización básica .....	90
4.3.2	Grado de saturación .....	91
4.3.3	Porosimetría por intrusión de mercurio .....	92
4.3.4	Difracción de rayos X (DRX).....	94
4.3.5	Geoquímica.....	100
4.4	Modelización geoquímica del agua de poro de los ensayos TBT.....	104
5	PUBLICACIONES ORIGINALES .....	109
5.1	Efecto del tratamiento termo-hidráulico en la bentonita MX-80.....	109
5.1.1	Resumen.....	109
5.1.2	Contribución 1: “Geochemical and mineralogical changes in compacted MX-80 bentonite submitted to heat and water gradients”.....	110
5.1.3	Contribución 2: “Effects of heat and humidity gradients on MX-80 bentonite geochemistry and mineralogy” .....	112
5.1.4	Contribución 3: “Time evolution of MX-80 bentonite geochemistry under thermo-hydraulic gradients” .....	114
5.1.5	Síntesis de los artículos y conclusiones .....	115
5.1.6	Contribuciones 1, 2 y 3 .....	118
5.2	Características microestructurales de las bentonitas compactadas MX-80 y FEBEX .....	155
5.2.1	Resumen.....	155
5.2.2	Contribución 4: “Basal spacings of smectite in compacted bentonite” .....	156
5.2.3	Contribución 5: “Retention curves of bentonite under a microstructural perspective” .....	158
5.2.4	Síntesis de los artículos y conclusiones .....	160
5.2.5	Contribuciones 4 y 5 .....	163
6	DISCUSIÓN.....	183
6.1	Efecto del tratamiento termo-hidráulico en la humedad, densidad seca y temperatura de la bentonita .....	184
6.1.1	Gradientes de humedad, densidad seca y grado de saturación.....	184
6.1.2	Gradiente térmico.....	187

6.2	Microestructura .....	191
6.2.1	Espaciado basal.....	191
6.2.2	Porosidad .....	195
6.3	Geoquímica y mineralogía.....	201
6.3.1	Agua de poro/Sales solubles .....	201
6.3.2	Cationes intercambiables y capacidad de intercambio catiónico.....	206
6.3.3	Mineralogía de la bentonita MX-80 .....	208
6.3.4	Efecto del tratamiento termo-hidráulico sobre la esmectita.....	209
6.3.5	Equilibrio del sistema agua/bentonita.....	212
6.4	Capacidad de hinchamiento .....	215
6.5	Curva de retención .....	218
7	RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	223
7.1	Modelo conceptual.....	225
7.2	Conclusiones principales .....	227
7.2.1	Gradientes.....	227
7.2.2	Microestructura.....	228
7.2.3	Geoquímica.....	229
7.2.4	Mineralogía.....	231
7.2.5	Curva de retención.....	232
7.2.6	Generales .....	232
7.3	Contribuciones realizadas y enfoques para futuros trabajos.....	234
	Bibliografía.....	237



### Resumen

El almacenamiento geológico profundo es una de las soluciones más estudiadas ante el problema que suponen la generación y acumulación de residuos radiactivos de alta actividad. Dentro del concepto global de almacenamiento geológico profundo, uno de los campos de estudio se enfoca en el empleo de un material natural que actuaría como barrera de seguridad de los residuos almacenados y que es conocido como bentonita. Para verificar la validez de este material se requiere del estudio de su comportamiento a largo plazo en las condiciones impuestas en la situación de un almacenamiento de este tipo. En este trabajo se realiza una evaluación del comportamiento termo-hidro-mecánico y geoquímico de dos bentonitas (MX-80 y FEBEX), con el fin contribuir a la valoración para su empleo en el contexto mencionado. Para ello se realizaron una serie de ensayos analizando distintos aspectos. Por un lado, se llevaron a cabo ensayos termo-hidráulicos en laboratorio con una duración entre 500 y más de 2.700 días, en los cuales las condiciones de temperatura y humedad aplicadas eran próximas a las que afectarían a la bentonita en una situación de almacenamiento real. Durante la realización de estos ensayos, parámetros como la humedad relativa y la temperatura a la que estaba siendo sometida la bentonita fueron monitorizados, y tras su finalización se realizaron determinaciones como la humedad y densidad seca de la bentonita, análisis microestructural, identificación mineralógica, análisis químicos, etc. Por otro lado, se realizaron una serie de ensayos en bentonitas compactadas con el objetivo principal de analizar su microestructura mediante porosimetría por intrusión de mercurio y difracción de rayos X, asociando los cambios en ésta a propiedades de la bentonita como la presión de hinchamiento o la curva de retención. En general, los resultados obtenidos mostraron cambios en las bentonitas tras los tratamientos termo-hidráulicos, por ejemplo, variaciones en la composición del agua de poro, evolucionando de tipo bicarbonatada sódica a sulfatada sódica y clorurada sódica en función del grado de hidratación de la bentonita compactada y de la duración del tratamiento. El complejo de cambio de la interlámina de la esmectita también se ve modificado con estos tratamientos, principalmente con un incremento del  $\text{Ca}^{2+}$  como catión de cambio en detrimento del  $\text{Na}^+$ . Estas modificaciones en la interlámina se pueden relacionar con procesos de disolución/precipitación de distintas fases minerales, y a su vez a la cantidad de agua presente en la bentonita compactada y la migración de esta a través de ella. Se determinaron también fenómenos de disolución coloidal de la esmectita en la bentonita MX-80 con el incremento de la humedad y duración del tratamiento. Sin embargo, no se observó la movilización de los coloides a favor del flujo de agua inyectada. Mineralógicamente se observó

un pequeño incremento del porcentaje de illita en el interestratificado I/S en la bentonita MX - 80 tras los ensayos termo-hidráulicos, favorecido por el incremento de la humedad y la mayor duración del tratamiento. El estudio de la microestructura reveló modificaciones en la misma asociada a los cambios en la humedad y en la densidad seca de la bentonita, viéndose alterada la relación de los distintos tipos de poros y la cantidad de agua adsorbida en la interlámina de la esmectita. Por su parte, la presión de hinchamiento que se genera asociada a los altos grados de saturación de la bentonita compactada redujo los poros en el rango de la mesoporosidad, siendo este un proceso reversible. Los cambios mencionados debidos al tratamiento termo-hidráulico no causaron una reducción de la capacidad de hinchamiento ni de sellado de la bentonita. En general, ninguno de los efectos observados de los tratamientos termo-hidráulicos muestran alteraciones que limiten el uso de estos materiales como barrera en un almacenamiento geológico profundo.

## Abstract

Deep geological disposal is one of the most studied solutions to the problem involving the generation and accumulation of high level radioactive waste. Within the global concept of deep geological disposal, one of the fields of study focuses on the use of a natural material that would act as a safety barrier for stored waste and is known as bentonite. To verify the validity of this material, it is necessary to study its long-term behavior in the conditions imposed in the situation of storage. In this work an evaluation of the thermo-hydro-mechanical and geochemical behavior of two bentonites (MX-80 and FEBEX) is carried out, in order to contribute to the assessment for its use in this context. To this end, several tests were carried out analyzing different aspects. On the one hand, thermo-hydraulic laboratory tests were carried out with a duration between 500 and more than 2,700 days, in which the temperature and humidity applied were close to those that would affect the bentonite in a real storage situation. During the performance of these tests, parameters such as relative humidity and the temperature at which the bentonite was being subjected were monitored, and after its completion, determinations were made such as humidity and dry density of the bentonite, microstructural analysis, mineralogical identification, chemicals analysis, etc. On the other hand, a series of tests with compacted bentonite were carried out with the main objective of analyzing its microstructure by mercury intrusion porosimetry and X-ray diffraction, associating the changes in it with bentonite properties such as swelling pressure or retention curve. In general, the obtained results show changes in the bentonites after the thermo-hydraulic treatments, although no alterations have been identified that limit the use of these materials as a barrier in a deep geological disposal. In general, the results obtained showed changes in bentonite after thermo-hydraulic treatments, e.g., variations in the composition of the pore water, evolving from sodium bicarbonate type to sodium sulfate and sodium chloride type, depending on the degree of hydration of bentonite compacted and the duration of treatment. The interlayer exchange complex of smectite is also modified with these treatments, mainly with an increase in  $\text{Ca}^{2+}$  as exchange cation and the decrease of  $\text{Na}^+$ . These interlayer modifications can be related to dissolution/precipitation processes of different mineral phases, and in turn to the amount of water present in the compacted bentonite and its migration through it. Colloidal dissolution phenomena of smectite in bentonite MX-80 were also determined with increasing water content and duration of treatment. However, the mobilization of the colloids in favor of the flow of injected water was



not observed. Mineralogically, a small decrease in the percentage of smectite was observed with respect to the initial value in the bentonite MX-80 after thermo-hydraulic tests, as well as a small increase in the percentage of illite in the interstratified I/S, in both cases favored by the increase of water content and the longest duration of treatment. The microstructure study revealed changes in it associated with changes in the water content and dry density of bentonite, altering the relationship of the different types of pores and the amount of water adsorbed in the interlayer of smectite. On the other hand, the swelling pressure that is generated associated with the high degrees of saturation of the compacted bentonite reduced the pores in the mesoporosity range, this being a reversible process. The changes mentioned due to the thermo-hydraulic treatment did not cause a reduction in the swelling or sealing capacity of the bentonite. In general, none of the observed effects of thermo-hydraulic treatments show alterations that limit the use of these materials as a barrier in deep geological storage.

### Estructura de la tesis

Esta tesis doctoral se presenta como una compilación de artículos publicados en revistas especializadas o como capítulos de libros. En este apartado se describe la organización de la misma, así como el contenido de cada uno de los capítulos que la componen.

#### **Capítulo 1: Introducción**

En este primer capítulo se efectúa un encuadre del contenido de la tesis, haciendo hincapié en la problemática que da lugar a la realización de los estudios aquí recogidos, la gestión de residuos radiactivos. Se presentan los objetivos generales y específicos definidos al inicio de abordar el presente trabajo. Por último, se exponen las publicaciones aportadas para esta tesis, así como otras publicaciones relevantes.

#### **Capítulo 2: Antecedentes**

En el capítulo de antecedentes se presenta de forma más detallada la problemática de la gestión y almacenamiento de los residuos radiactivos, así como las soluciones contempladas para los diferentes casos, con especial profundidad en el concepto de almacenamiento geológico profundo y los estudios realizados con anterioridad en relación con este campo.

#### **Capítulo 3: Material**

En lo concerniente a este capítulo se realiza una descripción de manera pormenorizada, principalmente basada en lo recogido en la bibliografía existente, de las características de las bentonitas que se han empleado en este trabajo (MX-80 y FEBEX) y que atañen a los estudios aquí realizados.

#### **Capítulo 4: Metodología**

El cual incluye la descripción de los equipos experimentales, sistemática de preparación de las muestras y puesta en marcha de los ensayos, así como los métodos de análisis post mortem de las muestras tras los ensayos.

#### **Capítulo 5: Publicaciones originales**

El presente capítulo recoge los artículos originales realizados partir de los cuales se sustenta esta tesis. Estos se organizan según los objetivos definidos y características y procesos estudiados en la bentonita, quedando agrupados en dos temáticas: “Efecto del tratamiento

termo-hidráulico en la bentonita MX-80” y “Características microestructurales de las bentonitas compactadas MX-80 y FEBEX”. En una introducción a los mismos se comentan las características de las publicaciones realizadas y se justifica la realización de las mismas, señalando los objetivos cubiertos. Por último, se recogen las conclusiones parciales por temáticas.

#### **Capítulo 6: Discusión**

En este capítulo se realiza una discusión actualizada de los datos recogidos en los artículos presentados, poniendo especial énfasis en el análisis y comparación de los resultados y conclusiones presentadas en diversas publicaciones realizadas a posteriori de las presentadas en esta tesis.

#### **Capítulo 7: Sumario y conclusiones**

Finalmente se realiza un sumario del trabajo recopilado en esta tesis y se presentan las conclusiones generales recabadas a partir del mismo.

### 1 INTRODUCCIÓN

Los principales problemas medioambientales que afrontan los distintos países en la actualidad están ligados en gran medida a los procesos de generación energética. El consumo de este recurso está directamente relacionado con el crecimiento económico de cada país, por lo que la demanda energética se incrementa paulatinamente, siendo más notable en países fuertemente emergentes como pueden ser China o India. Dentro de los inconvenientes originados en la generación energética, la atención principal se centra en las emisiones de  $\text{CO}_2$  debidas a la utilización de combustibles fósiles como medio de producción eléctrica. Sin embargo, en el caso de la energía nuclear, que cuenta con la ventaja de no ocasionar dichas emisiones de  $\text{CO}_2$ , el principal escollo es la gestión de los residuos generados durante el proceso, siendo los más problemáticos los Residuos Radiactivos de Alta Actividad (RRAA), para los cuales no se lleva a cabo ninguna acción definitiva respecto a su almacenamiento en la actualidad. Existen a su vez otras actividades en las que se generan de RRAA, como pueden ser las industriales, las debidas a la investigación o las de origen médico. Sin embargo, el volumen producido por éstas es mínimo comparado con el que se produce en las centrales nucleares.

Con relación a la existencia de estos residuos radiactivos se genera la problemática de su gestión, siendo el almacenamiento definitivo de los mismos en condiciones de seguridad la principal opción que se baraja. Desde hace ya varias décadas se viene estudiado la viabilidad de almacenarlos en profundidad en galerías excavadas en la roca en lo que se conoce como almacenamiento geológico profundo (AGP). En este contexto generales donde se enmarca el trabajo desarrollado en la presente tesis.

El principal objetivo de este tipo de almacenamiento es aislar de la biosfera los componentes radiactivos del residuo durante su periodo de actividad. Para ello, el concepto básico de seguridad en el diseño de un AGP contempla una serie de barreras naturales e ingenieriles que han de garantizar dicho objetivo. Una de estas barreras de ingeniería corresponde a un material arcilloso cuyas características físico-químicas favorezcan el sellado y aislamiento del residuo. Este material arcilloso seleccionado en diversos diseños de AGP es la bentonita, la cual se emplearía en forma de bloques compactados rodeando al contenedor de residuos y aislando a este de las paredes de la galería excavada en roca.

La presente memoria de tesis, englobada dentro del análisis y desarrollo del AGP, se centra específicamente en el estudio de una barrera de ingeniería formada por bentonita

compactada, así como su interacción con el resto de barreras. Esta interacción puede ser de tipo físico, como el confinamiento al que está sometido el material o el calor generado por el residuo o bien de tipo físico-químico, como pueda ser el aporte de agua salina desde el macizo rocoso. Para abordar el estudio de estas interacciones, en este trabajo se ha tratado de realizar una caracterización termo-hidro-mecánica y química (THM-Q), así como una caracterización microestructural, trabajando con dos tipos de bentonita propuestos en distintos modelos conceptuales de AGP. Por un lado, la bentonita FEBEX, procedente del yacimiento de Cortijo de Archidona, en Almería (España) y por otro, la denominada bentonita MX-80, originaria de Wyoming (Estados Unidos), cuyas características se presentarán más adelante. Para el estudio de la viabilidad de estas bentonitas como material de sellado en un AGP se han llevado a cabo una serie de ensayos de laboratorio a escalas pequeña y media, que permiten aislar los parámetros a estudiar con rapidez de obtención de resultados y bajo coste económico, y cuyos resultados pueden ser comparados con los obtenidos en los ensayos *in situ* que se desarrollan en macizos rocosos y a escala real.

El trabajo presentado en esta tesis doctoral se centra en estudios específicos contenidos dentro de los proyectos internacionales Near Field Processes (NF-PRO) y Temperatura Buffer Test (TBT), los cuales se describirán en un capítulo posterior (2.5).

### 1.1 Objetivos

En objetivo general del presente trabajo es contribuir con datos y realizar aportes novedosos que tributen al conocimiento actual del comportamiento de la bentonita como barrera de ingeniería en un AGP. De esta forma el objetivo general se subdivide en una serie de objetivos principales y específicos, los cuales se centran en mejorar el conocimiento actual de los siguientes puntos:

1. Aportar datos sobre el comportamiento THM-Q de la bentonita MX-80 en las condiciones propias de un AGP. Para lograr este punto se definen los siguientes objetivos específicos:
  - ✓ Estudiar la estabilización y evolución de los distintos gradientes (térmico, de densidad seca y humedad) en la columna de bentonita en las condiciones de un AGP.
  - ✓ Evaluar el grado de saturación de la bentonita compactada con el tiempo de duración el ensayo.
  - ✓ Determinar el efecto del tratamiento sobre la mineralogía de la bentonita.
  - ✓ Conocer la repercusión del tratamiento termo-hidráulico y la duración del mismo en la geoquímica de la arcilla (complejo de cambio, capacidad de intercambio y sales solubles).
  - ✓ Establecer si el tratamiento termo-hidráulico genera un efecto negativo en el comportamiento mecánico de la arcilla.
2. Determinar una metodología de análisis químico para las sales solubles y cationes intercambiables realizando una comparación entre dos metodologías que se emplean comúnmente para ello, con el fin de definir las técnicas más adecuadas para futuros trabajos y las limitaciones de cada una.
3. Diseñar y validar una metodología para la estimación de la composición del agua de poro a partir de los análisis de las sales solubles y el software de modelización geoquímica PHREEQC, que permita obtener dicha composición de forma sencilla y fiable.
4. Obtener información novedosa acerca de la microestructura de las bentonitas MX-80 y FEBEX. Para alcanzar dicho objetivo se definen una serie de objetivos particulares:
  - ✓ Conocer cómo afecta al espaciado basal de las esmectitas la humedad de la bentonita compactada a diferentes densidades secas.

- ✓ Determinar si el mecanismo según el cual se hidrata la bentonita tiene efecto sobre en microestructura.
  - ✓ Ponderar la capacidad de expansión de la esmectita cuando la bentonita se satura por completo, el efecto de la densidad seca y su relación con la presión de hinchamiento de la bentonita.
  - ✓ Valorar el efecto del tratamiento termo-hidráulico en la microestructura de la bentonita.
  - ✓ Conocer la distribución de los tamaños de poros para ambas bentonitas y el efecto de la densidad seca en dicha distribución.
  - ✓ Determinar la relación entre la succión que presenta la bentonita con el espaciado basal de la esmectita.
5. Por último, es de gran importancia la obtención de datos que sirvan de aporte para los trabajos de modelización computacional requeridos para evaluar el comportamiento de los AGPs a largo plazo.

### 1.2 Publicaciones

Como ya se ha indicado, esta tesis se desarrolla en base a un compendio de artículos publicados, los cuales se han recogido en revistas especializadas o en libros. A continuación, se indican las referencias de las publicaciones que constituyen la tesis:

- **Gómez-Espina, R. & Villar, M. V. (2016).** Time evolution of MX-80 bentonite geochemistry under thermo-hydraulic gradients. *Clay Minerals*, 51(2), 145-160.
- **Gómez-Espina, R. & Villar, M. V. (2015).** Effects of heat and humidity gradients on MX-80 bentonite geochemistry and mineralogy. *Applied Clay Science*, 109, 39-48.
- Villar, M. V., **Gómez-Espina, R.**, Campos, R., Gutierrez-Nebot, L. & Barrios, I. (2014). Retention curves of bentonite under a microstructural perspective. In: Khalili, N., Russell, A., Khoshghalb, A. (Eds.): *Unsaturated Soils: Research and Applications*, vol. 2: 989-994. Taylor & Francis Group, London. ISBN: 978-1-138-00150-3.
- Villar, M. V., **Gómez-Espina, R.** & Gutiérrez-Nebot, L. (2012). Basal spacings of smectite in compacted bentonite. *Applied Clay Science*, 65, 95-105.
- **Gómez-Espina, R. & Villar, M. V. (2010).** Geochemical and mineralogical changes in compacted MX-80 bentonite submitted to heat and water gradients. *Applied Clay Science*, 47(3-4), 400-408.

Además, adjuntan junto a esta memoria los trabajos indicados a continuación, ya que en ello se recogen los datos a partir de los cuales se han desarrollado parte de las publicaciones que se incluyen en esta memoria, lo cual permitirá apoyar la evaluación y comprensión de las mismas.

- **Gómez-Espina, R. & Villar, M.V. (2013).** Modificaciones en la bentonita MX-80 compactada sometida a tratamiento Termo-hidráulico. INFORME TÉCNICO CIEMAT 1290.



- **Gómez-Espina, R.** & Villar, M.V. (2010). Geochemical and Mineralogical Changes in Compacted MX-80 Bentonite Submitted to Heat and Water Gradients. INFORME TÉCNICO CIEMAT 1199.

#### Publicaciones relevantes no incluidas en la tesis

De igual manera se cree oportuno incluir las siguientes publicaciones que, si bien no forman parte explícita del cuerpo de esta tesis, han sido parte importante del desarrollo formativo como investigador del doctorando:

- Villar, M.V.; Martín, P.L.; Romero, F.J.; **Gómez-Espina, R.**; Gutiérrez-Rodrigo, V. & Barcala, J.M. (2014). Sealing materials used in the HE-E test: thermo-hydro-mechanical characterisation. In: Schäfers, A. & Fahland, S. (Eds.), International Conference on the Performance of Engineered Barriers, Physical and Chemical Properties, Behaviour & Evolution, pp 67-73. Hannover, 6-7 February 2014.
- Villar, M. V., **Gómez-Espina, R.**, Campos, R., Barrios, I., & Gutiérrez, L. (2012). Porosity changes due to hydration of compacted bentonite. In: Mancuso, C.; Jommi, C. & D'Onza, F. (Eds.): Unsaturated Soils: Research and Applications, Volume 1, pp. 137-144. Springer, Berlin. ISBN: 978-3-642-31115-4.
- Villar, M. V., Martín, P. L., Bárcena, I., García-Siñeriz, J. L., **Gómez-Espina, R.**, & Lloret, A. (2012). Long-term experimental evidences of saturation of compacted bentonite under repository conditions. Engineering Geology, 149, 57-69.
- Villar, M.V.; **Gómez-Espina, R.**; Martín, P.L. & Barcala, J.M. (2012). Tests in thermo-hydraulic cells to simulate the behaviour of engineered barriers. In: Laloui, L. & Ferrari, A. (Eds.): Multiphysical Testing of Rocks and Shales. Springer Series in Geomechanics and Geoengineering, pp. 137-142. Springer, Berlin. ISBN: 978-3-642-32491-8.
- Villar, M. V., Martín, P. L., **Gómez-Espina, R.**, & Lloret, A. (2011). Effect of suction and plasticity on the shear strength of sand/silt mixtures. In: Alonso, E.E. & Gens, A. (eds.): Unsaturated Soils. CRC Press/Balkema Proceedings and Monographs in Engineering, Water and Earth Sciences. Taylor & Francis Group, London. pp 391-396.

- Nowamooz, H., **Gómez-Espina, R.**, Villar, M. V., & Masrouri, F. (2011). Thermo-hydro-mechanical behaviour of an expansive bentonite/silt mixture using different suction controlled techniques. In: Alonso, E.E. & Gens, A. (eds.): Unsaturated Soils. CRC Press/Balkema Proceedings and Monographs in Engineering, Water and Earth Sciences. Taylor & Francis Group, London. pp 589-592.
- Villar, M. V., **Gómez-Espina, R.**, & Lloret, A. (2010). Experimental investigation into temperature effect on hydro-mechanical behaviours of bentonite. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2(1), 71-78.
- Jacinto, A. C., Villar, M. V., **Gómez-Espina, R.**, & Ledesma, A. (2009). Adaptation of the van Genuchten expression to the effects of temperature and density for compacted bentonites. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 575-582.
- **Gómez-Espina, R.**, & Villar, M. V. (2009). State of compacted MX-80 bentonite after simulation of thermo-hydraulic conditions in deep geological storage. In: Neil C. Hyatt, David A. Pickett, Raul B. Rebak (eds.): Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1124, 1124-Q07-08, pp 289-294. Materials Research Society, Warrendale, PA.
- Villar, M.V. & **Gómez-Espina, R.** (2009). Report on thermo-hydro-mechanical laboratory tests performed by CIEMAT on FEBEX bentonite 2004-2008. Informes Técnicos CIEMAT 1178. Madrid, 67 pp. Agosto 2009. DOI: 10.13140/RG.2.2.10087.55208.
- Villar, M.V.; **Gómez-Espina, R.** & Martín, P.L. (2009). Update of results of thermo-hydraulic test TBT20\_4". Informe Técnico CIEMAT/DMA/2G200/01/09. Madrid, 19 pp.
- Villar, M. V., Fernández, A. M., Martín, P. L., Barcala, J. M., **Gómez-Espina, R.**, & Rivas, P. (2008). Effect of Heating/Hydration on Compacted Bentonite: Tests in 60-cm Long Cells Colección Documentos CIEMAT. CIEMAT, Madrid. 72 pp. ISBN 978-84-7834-597-4.

- Villar, M. V., & **Gómez-Espina, R.** (2008). Effect of temperature on the water retention capacity of FEBEX and MX-80 bentonites. In: Toll, D.G.; Augarde, C.E.; Gallipoli, D. & Wheeler, S.J. (eds.): *Unsaturated soils: Advances in Geo-engineering. Proceedings of the first European Conference on unsaturated soils, E-UNSAT 2008*. Durham, UK, July 2-4 2008. CRC Press/Balkema. Taylor & Francis Group, London. 257-262.
- Sánchez, M., Villar, M. V., **Gómez-Espina, R.**, Lloret, A., & Gens, A. (2008). Swelling pressure in compacted bentonite: laboratory tests and modelling. In: Toll, D.G.; Augarde, C.E.; Gallipoli, D. & Wheeler, S.J. (eds.): *Unsaturated soils: Advances in Geo-engineering. Proceedings of the first European Conference on unsaturated soils, E-UNSAT 2008*. Durham, UK, July 2-4 2008. CRC Press/Balkema. Taylor & Francis Group, London. 667-673.
- Villar, M. V., & **Gómez-Espina, R.** (2007). Retention curves of two bentonites at high temperature. In: *Experimental Unsaturated Soil Mechanics. Springer Proceedings in Physics*, vol. 112. Springer, Berlin. 267-274.
- Villar, M. V., Fernández, A. M., **Gómez-Espina, R.**, Barrenechea, J. F., Luque, F. J., Martín, P. L., & Barcala, J. M. (2007). State of a bentonite barrier after 8 years of heating and hydration in the laboratory. In: D.S. Dunn, C. Poinssot, B. Begg (eds.): *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXX. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 985, 0985-NN11-19. Materials Research Society, Warrendale, PA.

## 2 ANTECEDENTES

### 2.1 Gestión de los residuos radiactivos en España

Según señala la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos (ENRESA) en su página web ([www.enresa.es](http://www.enresa.es)), en España existen en la actualidad unas 1300 instalaciones radiactivas autorizadas (sin contar las instalaciones de Rayos X), donde anualmente se generan aproximadamente 30 m<sup>3</sup> de residuos, siendo principalmente de media y baja actividad. En España se encuentran en funcionamiento 6 centrales nucleares, sumando un total de 8 reactores, ya que Almaraz y Ascó cuentan con dos cada una. Entre todas suman una potencia total instalada de 7.728 MWe y aportaron al mix energético del 2017 en torno a un 22 %. En las centrales nucleares, el principal volumen de RRAA que se genera corresponde al material fisible descargado del reactor nuclear tras su utilización y agotamiento de su vida útil, al cual se le denomina combustible irradiado (CI) o bien combustible gastado (CG). La producción anual media de una central nuclear española generadora de 1000 MWe de potencia es de unas 20 toneladas de CG de uranio.

Se define como residuo radiactivo a aquel material que no tiene ningún uso declarado y posee radioisótopos en concentraciones o niveles de actividad por encima de un valor legalmente establecido. Concretamente los RRAA son aquellos que contienen isótopos radiactivos con periodos de semidesintegración superiores a 30 años. Una de las principales propiedades que se utiliza para catalogar los isótopos radiactivos es el *periodo de semidesintegración*, que se define como el tiempo necesario para que se desintegren la mitad de los núcleos a partir de una cantidad inicial de un isótopo inestable. El comportamiento de los diversos isótopos radiactivos es muy variado, con periodos de semidesintegración que van desde segundos a millones de años. A parte de la emisión de las partículas radiactivas, el radioisótopo puede producir calor en su decaimiento. En el caso de la gestión de los RRAA, dado que los periodos de semidesintegración del material pueden ser superiores a cientos de miles de años, se requiere una solución viable y definitiva para su tratamiento, teniendo en cuenta todas las particularidades del residuo (ENRESA, 1995).

En España la gestión de los residuos radiactivos es llevada a cabo por la ENRESA, entidad pública empresarial creada para tal fin, así como para el desmantelamiento de las centrales nucleares que han agotado su ciclo de vida. Los Residuos Radiactivos de Baja y Media Actividad

(RBMA), se albergan en el almacén centralizado de El Cabril, situado en la provincia de Córdoba (Figura 1). Desde 2008 este almacén también tiene la posibilidad de alojar los Residuos Radiactivos de Muy Baja Actividad (RBBA). A finales de 2017 se han almacenado un total de 33.000 m<sup>3</sup> de RBMA y 13.252 m<sup>3</sup> de RBBA ([www.enresa.es](http://www.enresa.es)).



Figura 1.- Vista aérea del almacenamiento de El Cabril (izquierda) y de uno de sus módulos de almacenamiento (derecha) (fuente:[www.enresa.es](http://www.enresa.es))

Para los RRAA, la situación actual implica dos opciones de acopio. La principal consiste en depositar el material en piscinas en las propias centrales nucleares en las que se ha llevado a cabo su quemado (Figura 2). El residuo permanece almacenado en bastidores metálicos y cubierto por agua tratada químicamente que sirve de refrigerante y a su vez de absorbente de la radiación emitida por el residuo. La limitación de este sistema viene dada por la falta de espacio dado el continuo crecimiento de volumen de los residuos producidos. Por otro lado, están los denominados Almacenes Temporales Individualizados (ATI), en los que el residuo se almacena en seco mediante contenedores metálicos en las proximidades a las centrales de las que proceden. Estos contenedores permiten la disipación del calor y proporcionan un blindaje contra la radiación. Los periodos de almacenamiento en los ATI pueden estar en torno a decenas de años. Actualmente existen dos de estos almacenes en España, uno en la central nuclear de Trillo, en funcionamiento desde 2002, y otro en la central nuclear José Cabrera, ambos en la provincia de Guadalajara. Por otro lado, parte de los RRAA generados en las instalaciones nucleares de José Cabrera y Santa María de Garoña, fueron enviados al Reino Unido para someterlos a un reprocesado. Asimismo, RRAA de la central nuclear de Vandellós I se enviaron a Francia para su reprocesado. Este reprocesado del combustible gastado (GC) propicia el reaprovechamiento de parte del material útil (uranio, plutonio, etc.) y una reducción notable del volumen de los residuos, lo cual es de gran utilidad para su posterior

almacenamiento. Finalmente, tras el reprocesamiento estos residuos se devuelven a España para su gestión final.



Figura 2.- Piscina de almacenamiento de residuos en la propia central nuclear (fuente: [www.enresa.es](http://www.enresa.es))

En definitiva, el volumen total de residuos radiactivos que por sus características no podrán ser almacenados en El Cabril se estima en unos 12.800 m<sup>3</sup>. La solución a medio plazo para estos residuos, previa a su gestión final, según el sexto Plan General de Residuos Radiactivos (VI PGRR) de 2006, implica la creación de un Almacenamiento Temporal Centralizado (ATC) en el que se almacenarán en seco todos estos RRAA. En este tipo de almacén, los contenedores se depositan en bóvedas de hormigón con refrigeración con convección natural (Figura 3), ofreciendo una cobertura segura para periodos de tiempo próximos a los 100 años, durante los cuales se llevará a cabo un monitoreo y mantenimiento de forma continua ([www.enresa.es](http://www.enresa.es)).

Actualmente no hay una decisión tomada para la gestión definitiva de los RRAA en España. Por un lado, existen líneas de investigación enfocadas al reprocesado del material radiactivo, como la transmutación que, si bien podría reducir considerablemente el volumen del residuo, parece poco probable que se consiga eliminar completamente mediante esta tecnología. Por otro lado, para el almacenamiento definitivo de los RRAA, la medida más aceptada en el ámbito internacional y que viene siendo motivo de estudio durante las últimas décadas, es el denominado Almacenamiento Geológico Profundo (AGP), consistente en el soterramiento en profundidad de los residuos en formaciones rocosas adecuadas (ENRESA, 2006).



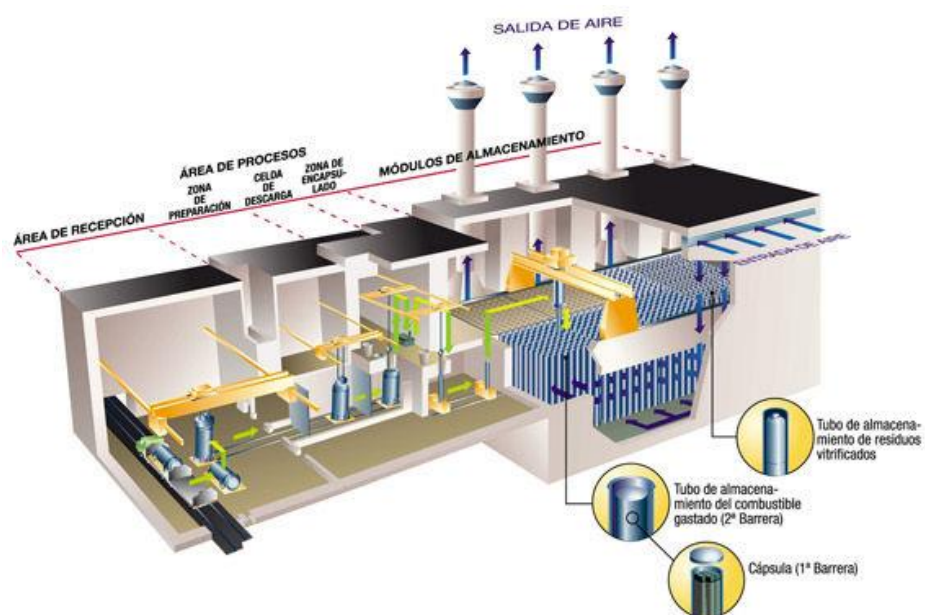


Figura 3.- Diseño conceptual del ATC en España (fuente: [www.enresa.es](http://www.enresa.es))

### 2.2 Almacenamiento geológico profundo

Hace ya varias décadas se propuso el modelo de Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) como una solución viable para el almacenamiento definitivo de los Residuos Radiactivos de Alta Actividad (RRAA). Desde entonces se ha venido investigando con el fin de mejorar los conocimientos en los diversos campos asociados a este tipo de almacenamiento, tanto desde el punto de vista científico como tecnológico. En la actualidad se sigue considerando la opción más viable a futuro para solucionar el problema que generan estos residuos. La primera instalación en funcionamiento de este tipo está en Nuevo México (Estados Unidos), en la cual se almacenan residuos nucleares procedentes del material armamentístico desmantelado. Otros países, como Finlandia en Olkiluoto o Suecia en Forsmark se encuentran en fase de desarrollo de este tipo de almacenamiento. En Finlandia concretamente comenzaron la construcción del AGP ONKALO en 2015 y en 2020 solicitarán la licencia para empezar a almacenar residuos, mientras que en Suecia están a la espera de la concesión de licencia de la propuesta de AGP en Forsmark, que debería estar en operación en 2030.

El concepto general de AGP consiste en almacenar los residuos en formaciones rocosas, a profundidades en torno a los 500-1.000 metros. Para ello se requiere un sistema de túneles excavados en la roca que permitan acceder a dichas profundidades y un sistema de galerías donde se deposita el material radiactivo en contenedores metálicos, que a su vez están rodeados por una barrera de base arcillosa (Figura 4). Se trata de un sistema multibarrera, donde el principal objetivo es impedir la llegada de material radiactivo a la biosfera y debe garantizar su seguridad durante el largo periodo de actividad de los isótopos presentes en el residuo.

Dentro del sistema multibarrera, la primera barrera de carácter químico corresponde al propio residuo, cuya matriz vitrificada formada por el combustible gastado, presenta una alta estabilidad química, dadas las condiciones reductoras que se prevén en el almacenamiento.

La siguiente barrera sería de tipo físico y consiste en un contenedor metálico en el que se deposita el residuo, que proporciona estabilidad mecánica y aísla al residuo del agua durante su periodo de funcionalidad. Al igual que en el caso de las pastillas cerámicas, el ambiente reductor del almacén favorece la estabilidad del contenedor ante la corrosión.



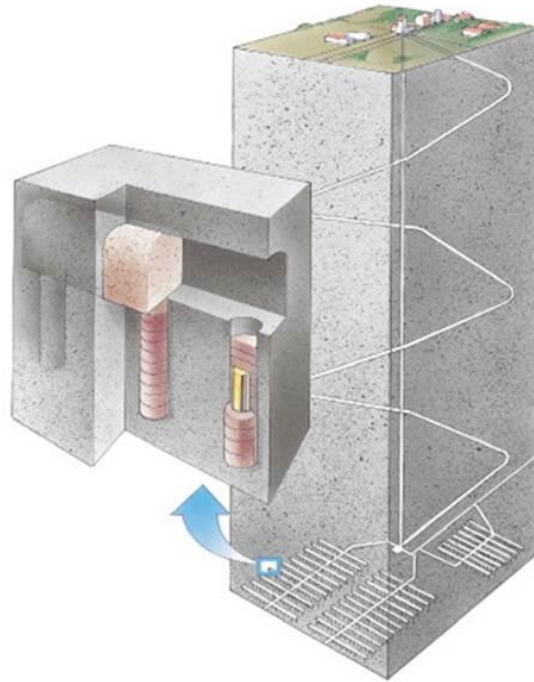


Figura 4.- Esquema de las galerías del AGP según el diseño de SKB y de las perforaciones verticales en las que se introducen los contenedores (fuente: Rosborg y Werme (2008))

La denominada barrera de ingeniería estará formada por la propia galería excavada en la roca y el material sellante de carácter arcilloso que rodea al residuo. Ha de proporcionar estabilidad mecánica al contenedor, absorbiendo las deformaciones que puedan tener lugar. Aislar del agua y proporcionar un ambiente reductor al contenedor. Y retardar la migración de los radionucleidos tras el deterioro del contenedor metálico, mediante su alta capacidad de retención y su baja permeabilidad. Comúnmente se considera la bentonita o bien una mezcla de esta con otros materiales como arena, etc. como material de sellado.

Por último, la barrera geológica estará formada por la formación rocosa en la que se encuentra excavado el almacén. Esta es la última barrera contra la migración de radionucleidos hacia la biosfera, por tanto, debe aportar una estabilidad tectónica, baja conductividad hidráulica, capacidad de retardo de los radionucleidos y presentar las características geomecánicas adecuadas que garanticen la sustentabilidad del repositorio tras la ejecución de las obras de ingeniería. Algunas litologías frecuentemente consideradas son granitos, sales, argilitas, etc.

A partir del modelo general de AGP existen diversos conceptos desarrollados por diferentes países, empresas o a través de convenios internacionales. En España la encargada de definir el modelo de repositorio fue ENRESA, si bien en la actualidad no se ha tomado una decisión

definitiva acerca del destino final de los RRAA y por tanto no existe fecha ni localización concreta para un posible AGP.

Algunas particularidades de este concepto serían su emplazamiento en formaciones graníticas o granodioríticas en galerías horizontales a una profundidad entre 500 y 1.000 m, donde los contenedores de acero irán colocados de forma coaxial con la galería y en el centro de la misma y rodeados por bloques de bentonita con una densidad seca estimada en torno a los  $1,60 \text{ g/cm}^3$  (Figura 5). La temperatura generada por el residuo debería estar en torno a los  $100^\circ\text{C}$  (ENRESA, 2006).

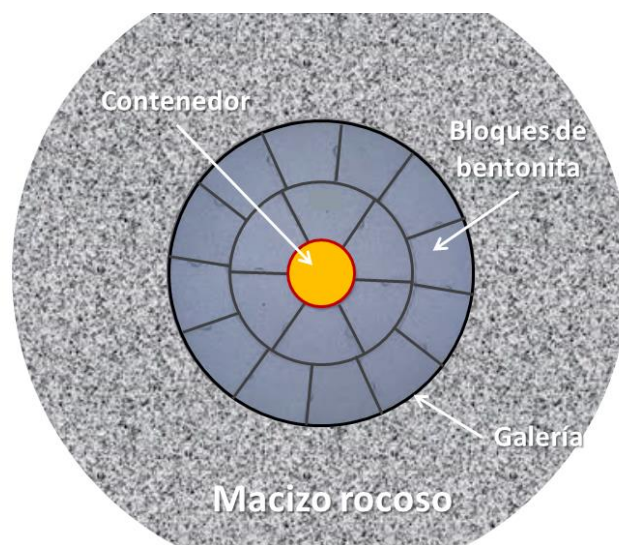


Figura 5.- Sección esquemática de una galería horizontal de almacenamiento de residuos con la barrera formada por bloques de bentonita rodeando al contenedor de RRAA según el concepto desarrollado por ENRESA

Este concepto de AGP español no ha sido revisado en los últimos años, debido principalmente a que han cobrado mayor fuerza en estos tiempos los almacenamientos temporales, postergándose una solución definitiva para este tipo de residuos, y no existen en la actualidad fechas para el desarrollo de un proyecto de este tipo. Probablemente el concepto deberá de ser revisado en un futuro si se quieren llevar a cabo un almacenamiento de este tipo, si bien las bases marcadas por ENRESA definiendo este modelo de AGP dejaron bien definidas las líneas de investigación a seguir.

Otros conceptos internacionales, como el diseñado por la compañía sueca de gestión de combustible y residuos nucleares SKB, presentan distintas características a partir del mismo modelo general. Igualmente, desarrollado en formaciones graníticas, las galerías, en este caso verticales (Figura 4) y a una profundidad en torno a los 500 m, albergarán los contenedores

fabricados en cobre (Figura 6), que a su vez estos estarán rodeados por bloques de bentonita sódica compactada de tipo MX-80. Un modelo detallado de este concepto de AGP se puede encontrar en (Pusch *et al.*, 2018).



Figura 6.- Contenedores de cobre en los que irán introducidos los residuos de combustible quemado (fuente: [www.skb.se](http://www.skb.se))

En este caso, a partir de este concepto se tiene previsto construir el repositorio final en la localidad sueca de Forsmark, situada al Este del país, aproximadamente a 150 km de Estocolmo (Figura 7). Localidad en la que actualmente ya existe un almacén de residuos radiactivos de corta vida y una central nuclear en funcionamiento.

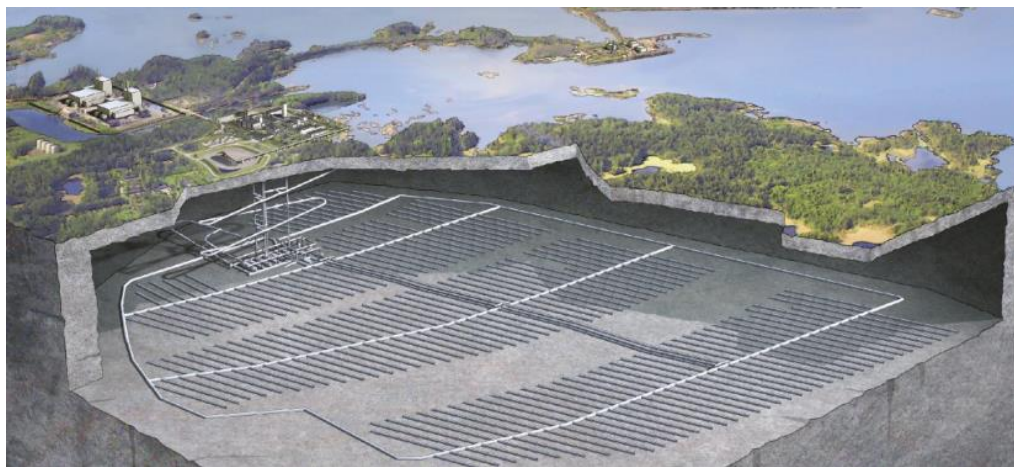


Figura 7.- Diseño del AGP de Forsmark (Suecia) (fuente: [www.skb.se](http://www.skb.se))

### 2.3 La barrera de bentonita

El término suelo expansivo corresponde a una calificación geotécnica empleada para referirse a un material que presenta una gran capacidad de sufrir importantes cambios en su volumen al variar el contenido en agua del mismo. Los principales componentes de estos materiales expansivos son generalmente de origen arcilloso, cuya estructura laminar permite la incorporación de las moléculas de agua en su interior y la expansión de las mismas con el consiguiente aumento de su volumen.

La montmorillonita es un mineral arcilloso del grupo de las esmectitas con elevada capacidad expansiva, y esta fase mineral es uno de los principales componentes de la bentonita, roca arcillosa generalmente formada por la alteración de vidrios volcánicos. La bentonita o la mezcla de esta con otros materiales, se ha propuesto como material de sellado en barreras de ingeniería en múltiples conceptos de AGP, donde se emplearía principalmente en forma de bloques compactados con una morfología adecuada para rodear el contenedor de residuo y encajar en la galería.

Debido a que los procesos que tendrían lugar en un AGP presentan unas condiciones especiales, es preciso tener conocimiento de los efectos de éstos sobre el material a estudiar. Por tanto, en esta sección se trata de describir tanto el material y sus propiedades, como algunos de los efectos que conllevaría el empleo del mismo como material de sellado en un AGP.

El término bentonita fue acuñado por Knight en 1898 (Galán y Ferrero, 1982) para hacer referencia a un material arcilloso procedente de la región de Benton Shale (Wyoming, USA). Ross y Shannon (1926), definieron la bentonita como una arcilla originada por la alteración de rocas ígneas de carácter vítreo, normalmente de tobas o cenizas volcánicas. En la actualidad se define a esta arcilla como una roca formada principalmente por minerales del grupo de la esmectita, independientemente de su origen (Grim y Guven, 1978). La bentonita presenta importantes propiedades, como su baja permeabilidad, capacidad de hinchamiento, capacidad de intercambio catiónico, plasticidad, etc. Dado que, como se ha mencionado, es un material principalmente formado por esmectitas (en ocasiones más del 90 %), se atiende principalmente a las características de éstas para definir sus propiedades. Es común la aparición de un interestratificado de illita/esmectita, cuyas propiedades expansivas son

menores que las de las esmectitas, por lo cual el contenido en esta fase condiciona en gran medida las características de la bentonita. Otras fases minerales que suelen estar presentes en la bentonita son cuarzo, feldespatos, cristobalita, pirita, etc.

En la barrera de ingeniería se utilizará la bentonita, o sus mezclas con otros materiales, compactada a densidades elevadas, porque esto potencia algunas de sus propiedades, como la capacidad de hinchamiento y la baja permeabilidad.

El empleo de la bentonita como una de las barreras que conforman un AGP trata de cumplir una serie de cometidos para garantizar la seguridad de este tipo de almacenamiento. Por un lado, la bentonita debe presentar estabilidad a largo plazo, debido a las características de actividad de los RRAA durante largos periodos de tiempo. A su vez, la bentonita debe actuar como sellante entre las juntas de los propios bloques de arcilla así como de las fracturas naturales del macizo rocoso en el entorno próximo de las galerías de almacenamiento y, de igual manera, de las fracturas e irregularidades que se generan durante la construcción de las mismas, todo esto con el fin de ralentizar la migración del frente de hidratación inicialmente procedente del macizo rocoso y, en etapas más avanzadas, la migración del fluido desde la zona de almacenamiento al propio macizo rocoso. También se espera que la bentonita tenga la capacidad de retener ciertos radionucleidos cuando estos migren del contenedor, impidiendo o reduciendo su movilidad hacia el exterior de las galerías. La barrera de bentonita también debe ofrecer una protección mecánica a los contenedores de residuos, gracias a su comportamiento plástico, minimizando cualquier evento que cause deformación en el entorno de las galerías. Por último, facilitar la disipación de calor proveniente de la desintegración de los residuos.



## 2.3.1 Mineralogía

### 2.3.1.1 Definición y organización estructural de las esmectitas

Los minerales de arcilla o filosilicatos se clasifican en diversos grupos en función del tipo de empaquetamiento (1:1 o 2:1), de su carga interlaminar y del tipo de cationes interlaminares. Cada uno de estos grupos se divide en subgrupos según si la capa octaédrica es de tipo di- o trioctaédrica y a su vez estos subgrupos en las diferentes especies minerales, basándose en la composición química y la geometría de la superposición de las capas individuales.

El término esmectita se utiliza para definir un grupo de minerales con una serie de características comunes. Se trata de filosilicatos de tipo 2:1, esto significa que su estructura está compuesta por dos capas tetraédricas (T) y una octaédrica (O), dispuestas según la secuencia T-O-T en la dirección del eje cristalográfico  $c$ , y que se extienden en la dirección de los ejes cristalográficos  $a$  y  $b$  indefinidamente (Figura 8). Los tetraedros están conformados por un catión central, principalmente de  $\text{Si}^{4+}$ , enlazado con cuatro aniones correspondientes a  $\text{O}^{2-}$  o bien a grupos  $\text{OH}^-$ . Mientras, los octaedros presentan generalmente un catión central de  $\text{Al}^{3+}$  coordinado con seis aniones de  $\text{O}^{2-}$  o moléculas de  $\text{OH}^-$ . Las capas tetraédricas y octaédricas están colocadas de tal forma que los vértices de los tetraedros quedan orientados al interior compartiendo  $\text{O}^{2-}$  con los octaedros, de modo que los cationes octaédricamente coordinados quedan rodeados de 4  $\text{O}^{2-}$  y 2  $\text{OH}^-$ . Las bases de los tetraedros forman los planos externos de las unidades T-O-T (Figura 8). Las láminas T-O-T se apilan paralelamente a estos planos, dejando entre ellas un espacio interlaminar. Las variaciones que pueden tener lugar en el espesor de este espaciado son de gran importancia para la identificación del tipo de arcilla. El  $\text{Si}^{4+}$  de las capas tetraédricas puede ser sustituido por  $\text{Al}^{3+}$ . Algo similar ocurre en las capas octaédricas, donde puede encontrarse  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  en lugar de  $\text{Al}^{3+}$ . Estas sustituciones son isomórficas, es decir, no alteran la estructura del mineral, pero pueden generar una carga negativa debido a la menor valencia de los cationes que entran a formar parte de la estructura respecto al  $\text{Si}^{4+}$  y el  $\text{Al}^{3+}$ . Esta carga se asocia a la interlámina y varía en función de las sustituciones que ocurran, permitiendo diferenciar así los distintos grupos de filosilicatos 2:1 (Moore y Reynolds, 1989) (Tabla 1).

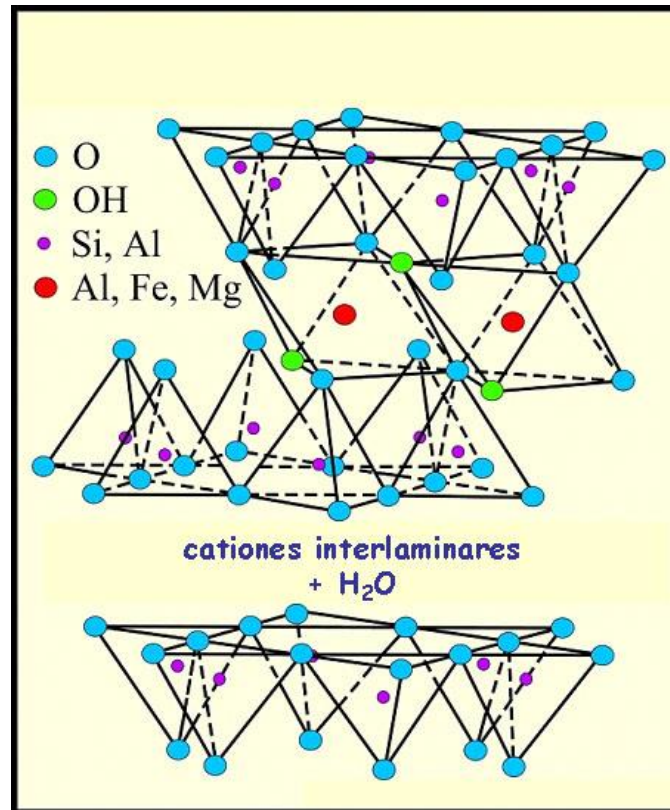


Figura 8.- Estructura de las esmectitas (modificado de Grim (1962))

Tabla 1.- Grupos de filosilicatos tipo 2:1 según su carga interlaminar.

Carga	Grupo
$x = 0$	Talco - pirofilita
$x \approx 1$	Micas
$x < 1$	Illita, glauconita, esmectita y vermiculita

Dentro del grupo de las esmectitas pueden diferenciarse dos subgrupos en función de la ocupación catiónica de la capa octaédrica, distinguiéndose entre los que presentan capas dioctaédricas y capas trioctaédricas (Tabla 2). Existen dos tipos de huecos en la capa octaédrica, que se denominan M1 y M2 según la posición de los grupos hidroxilo. La capa será dioctaédrica cuando dos de cada tres huecos posibles de la capa octaédrica están ocupados, lo cual es debido a la entrada de cationes trivalentes en los huecos M2 (Güven, 1988). Mientras que, en las capas trioctaédricas todos los huecos octaédricos están ocupados, puesto que los cationes que entran en ésta son divalentes. La ocupación o no de todos los huecos tetraédricos afecta al valor del parámetro  $b$  de la estructura cristalina, de tal forma que la medida de su valor sirve para diferenciar las esmectitas dioctaédricas de las trioctaédricas. Los valores del espaciado para la montmorillonita, según la reflexión (060) mediante difracción de rayos X

están entre 8,94 y 9 Å (Deer *et al.*, 1962). En la Tabla 2 están indicadas las diferentes fases minerales pertenecientes al grupo de las esmectitas, en relación a si son dioctaédricas o trioctaédricas y a los cationes que ocupan las diferentes posiciones correspondientes a su estructura.

Tabla 2.- Tipos de esmectita según los cationes que ocupan las diferentes posiciones tetraédricas u octaédricas en su estructura.

	Especie mineral	Tetraédricas	Octaédricas	Cationes intercambiables
Dioctaédricas	Montmorillonita	Si <sub>8</sub>	Al <sub>3,3</sub> Mg <sub>0,7</sub>	( <sub>1/2</sub> Ca, Na) <sub>0,7</sub>
	Beidellita	Si <sub>7,3</sub> Al <sub>0,7</sub>	Al <sub>4</sub>	( <sub>1/2</sub> Ca, Na) <sub>0,7</sub>
	Nontronita	Si <sub>7,3</sub> Al <sub>0,7</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	( <sub>1/2</sub> Ca, Na) <sub>0,7</sub>
Trioctaédricas	Saponita	Si <sub>7,2</sub> Al <sub>0,8</sub>	Mg <sub>6</sub>	( <sub>1/2</sub> Ca, Na) <sub>0,8</sub>
	Hectorita	Si <sub>8</sub>	Mg <sub>5,3</sub> Li <sub>0,7</sub>	( <sub>1/2</sub> Ca, Na) <sub>0,7</sub>
	Sauconita	Si <sub>6,7</sub> Al <sub>1,3</sub>	Zn <sub>4-6</sub> (Al, Mg, Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2-0</sub>	( <sub>1/2</sub> Ca, Na) <sub>0,7</sub>
	Stevensita	Si <sub>8</sub>	Mg <sub>5,8</sub> Li <sub>0,2</sub>	Na <sub>0,2</sub>

En la interlámina que queda entre cada paquete T-O-T, debido a las cargas eléctricas no compensadas, se localizan los cationes intercambiables (CI). Estos cationes se denominan así puesto que se intercambian con cierta facilidad con otros cationes presentes en soluciones externas. Se define así la CIC como la carga negativa permanente total de un mineral arcilloso (Grim, 1953; Van Olphen 1963) , correspondiendo al número de cationes necesarios en la interlámina para alcanzar el equilibrio eléctrico de la estructura y se expresa en moles o equivalentes atómicos por unidad de masa del material. Estos cationes presentes en la interlámina tienen la capacidad de solvarse con agua y otras moléculas polares, lo que genera una expansión de la red cristalina en la dirección del eje *c* cristalográfico. Moore y Hower (1986) indican que en esmectitas sódicas las capas de agua se apilan en números enteros, correspondiendo a cada estado de hidratación un valor discreto de la distancia interplanar. Según Cases *et al.* (1992); Cases *et al.* (1997); Saiyouri *et al.* (2000) y Marcial (2004), se puede alcanzar un máximo de 4 capas de agua en la interlámina de la esmectita. Espaciados basales en torno a los 9,6 Å equivaldrían a cero láminas de moléculas agua en la interlámina, en el rango de 11,8-12,7 Å existiría una lámina, entre 14,5-15,7 Å dos láminas,



entre 18,4-19,0 Å tres láminas y entre 19,0-22,0 Å cuatro láminas de agua, dependiendo del tipo de cationes presentes en la interlámina (Holmboe *et al.*, 2012; Lagaly y Dékány, 2013). Estos valores de los espaciados pueden ser mayores si están presentes en la interlámina otras moléculas polares como el etilén-glicol. Dichas propiedades expansivas son reversibles, salvo que tenga lugar el colapso por eliminación de todas las moléculas polares intercaladas.

El valor del espesor de cada unidad TOT es mucho menor que las dimensiones de plano basal, que van desde 50 a 1000 nm (Marty *et al.*, 2011). Esto también depende del catión presente en la interlámina, ya que según Shomer y Mingelgrin (1978) y Dufey y Banin (1979), las montmorillonitas saturadas en  $\text{Ca}^{2+}$  presentan un tamaño de partícula según la dirección de los ejes cristalográficos *a* y *b*, de dos a once veces mayor que la misma montmorillonita saturada en  $\text{Na}^+$ . Las asociaciones de unidades T-O-T, incluyendo el espaciado de la interlámina entre unidades, se denominan *cristalitos* o *cuasicristales* y se forman por el apilamiento de estas unidades estructurales en la dirección del eje cristalográfico *c*. El catión presente en la interlámina juega un papel fundamental en el número de láminas apiladas en los cristalitos. Cationes monovalentes muy grandes, como el  $\text{K}^+$  o el  $\text{Cs}^+$ , forman asociaciones entre 1,4 y 3 unidades T-O-T, mientras que el  $\text{Li}^+$  y el  $\text{Na}^+$ , algo más pequeños, pueden dar lugar a láminas disociadas de esmectita denominadas *tactoides* (Schramm y Kwak, 1982 y Verburg y Baveye 1994). Sposito (1984) observó que, en las esmectitas con cationes divalentes en la interlámina, se dan apilamientos de 4 a 8 láminas T-O-T paralelas. Para Benrhaïem *et al.* (1986) el espesor de estos cristalitos estaría comprendido entre 15 y 150 Å, pudiendo alcanzar con un alto grado de hidratación los 600 Å. Por otra parte, Paumier *et al.* (2008), en esmectitas preparadas en polvo, desecadas y estabilizadas bajo condiciones ambiente, determinaron que en las muestras cálcicas la presencia de dos moléculas de agua induce un espaciado de 15,02 Å, mientras que para la esmectitas sódicas es de 12,59 Å, ya que sólo presentan una lámina de agua.

Según Pédro (1994) el apilamiento de unidades T-O-T puede darse de distintas formas generando diferentes politipos. Estas pueden agruparse de forma ordenada según sus ejes cristalográficos. También pueden apilarse con un desorden traslacional, causando que las láminas estén desplazadas unas de otras, pero continuando alineadas según sus ejes cristalográficos. Este desorden tiene lugar cuando hay sustituciones catiónicas en la capa tetraédrica. Por último, puede presentarse un desorden turbostrático, generado tanto por alteraciones traslacionales como rotacionales en el apilamiento de las capas, causando que las direcciones de los ejes *a* y *b* entre las distintas unidades T-O-T aparezcan desalineadas. Este fenómeno se produce debido a las sustituciones que tienen lugar en la capa octaédrica (Figura

9). El desorden limita el número de capas apiladas, pasando de tamaños de cristalito superiores a los 100 Å en el apilamiento ordenado a sólo unas decenas de Å cuando existe desorden (Carretero León y Pozo Rodríguez, 2007).

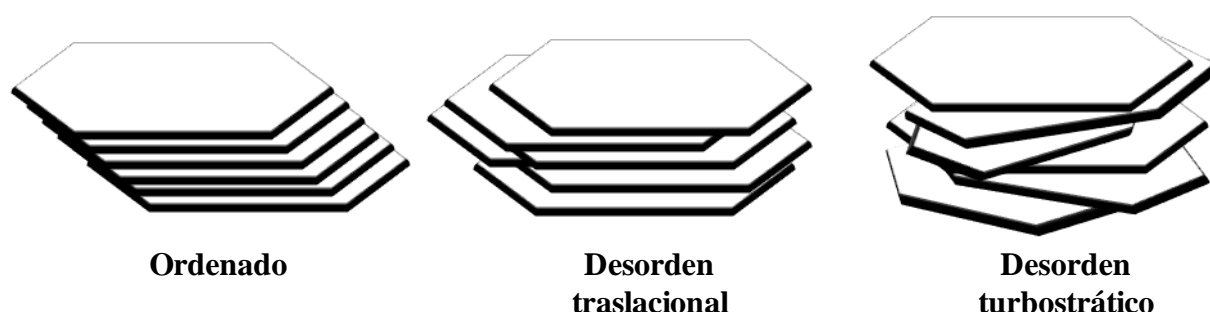


Figura 9.- Tipos de apilamiento de las unidades T-O-T a lo largo del eje cristalográfico  $c$

Cuando las esmectitas se encuentran en suspensión en disoluciones saturadas en  $\text{Ca}^{2+}$ , aparecen como agregados de unidades T-O-T, mientras que se encuentran delaminadas en unidades individuales en soluciones saturadas en  $\text{Na}^+$  (Norrish y Quirk, 1954; Blackmore y Miller, 1961; Shainberg y Otoh 1968). En el caso de que las arcillas aparezcan dispersas en suspensión en láminas T-O-T individuales, éstas pueden flocular uniéndose entre sí nuevamente mediante fuerzas de Van der Waals, dando asociaciones de tipo cara-borde, cara-cara, borde-borde (Figura 10).

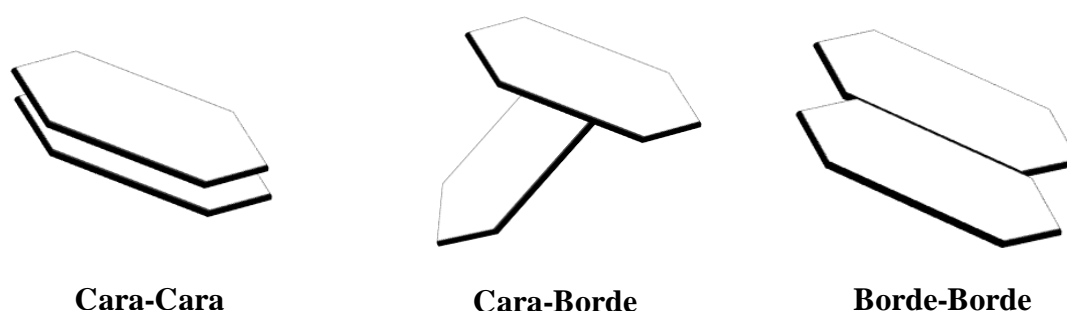


Figura 10.- Formas de asociación de las unidades T-O-T de esmectita

Un nivel superior de agrupación de las partículas de esmectita se da a partir de la unión de los cristalitos entre sí, dando lugar a agregados. Al igual que en el caso de las láminas T-O-T floculadas, los cristalitos pueden unirse entre sí dando asociaciones cara-borde, cara-cara o borde-borde. A su vez, estos agregados se pueden unir entre sí, formando estructuras

mayores. Dos casos extremos de asociación de partículas arcillosas serían la agrupación tipo “panal de abeja”, donde predominan los contactos cara borde (Figura 11 izquierda) y, por otro lado, la agrupación tipo “paralela”, donde los contactos serán cara-cara (Figura 11 derecha).

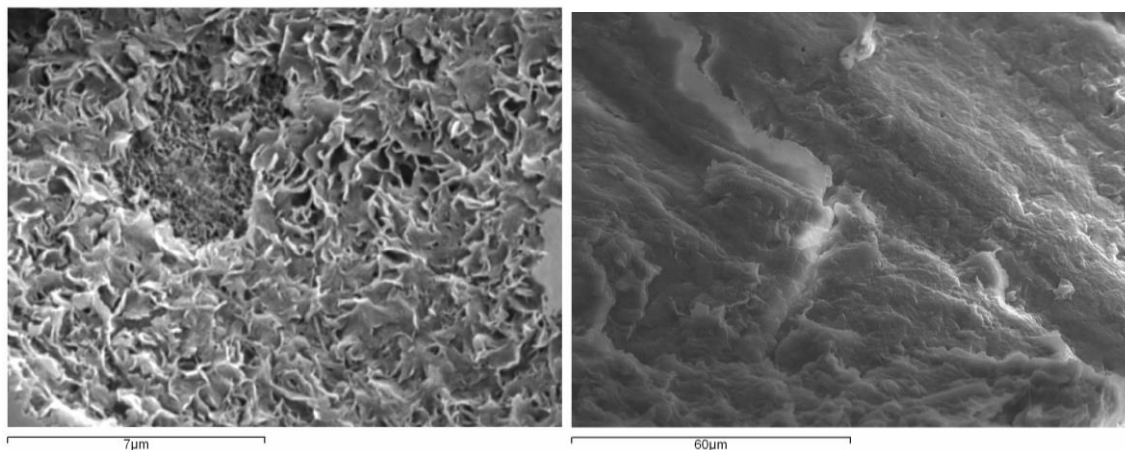


Figura 11.- Agrupación de partículas arcillosa tipo panal de abeja (izquierda) y paralela (derecha)

### 2.3.1.2 Illita e interestratificado illita/esmectita

Es común que en la bentonita aparezcan fases minerales en forma de interestratificados de illita/esmectita (I/S), que presentan una estructura cristalina que corresponde a una alternancia de capas de esmectita e illita, con porcentajes variables de las mismas. El origen de estos interestratificados es un proceso de transformación progresivo de esmectita a illita denominado illitización, en el cual las esmectitas sufren reorganizaciones estructurales asociadas al aumento de carga tetraédrica, la adsorción de  $K^+$  en la interlámina y la fijación de este (Lamarca-Irisarri *et al.*, 2018). Según estos autores, los mecanismos que se han considerado para esta transformación son dos: disolución/precipitación y transformación en estado sólido. Puesto que la illitización es uno de los mecanismos por los cuales la bentonita puede perder las características que la hacen apropiada como material de sellado en un AGP, es importante conocer la estructura y características de esta fase mineral.

La illita es un filosilicato con un empaquetamiento tipo 2:1 (Tabla 1), cuyo origen suele estar en la alteración de otros minerales arcillosos, como la mica y la esmectita. Según la definición de la asociación internacional para el estudio de las arcillas (AIPEA), corresponde a un mineral dioctaédrico no expandible (Bailey, 1986). Presenta una menor cantidad de sustituciones de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  en la capa tetraédrica que la moscovita (la relación Si:Al es superior a 3:1 que posee la moscovita). El menor contenido de potasio en la interlámina respecto a la moscovita

se compensa con la entrada de agua. Su espaciado basal está en torno a los 10 Å, similar al de la esmectita sin agua en la interlámina, sin embargo, este valor no aumenta con la hidratación del material ni disminuye con la aplicación de calor. La cantidad de capas TOT apiladas en la illita típicamente está entre 5 a 20 unidades. Al igual que la esmectita, el crecimiento del cristal según los ejes cristalográficos *a* y *b* es mayor que en la dirección del eje *c*, con valores desde 50 a 100 nm (Hassan *et al.*, 2006). La illita tiene una tendencia hacia morfologías hexagonales y hexagonales alargadas (Tournassat *et al.*, 2015).

Estructuralmente la illita es muy similar a la esmectita, con la particularidad de que el catión presente en la interlámina es exclusivamente potasio. Este catión apenas tiene capacidad de hidratarse en la estructura de este mineral. Es por esto que la illita no posee la capacidad de hinchamiento que presenta la esmectita (Figura 12). También posee una menor capacidad de intercambio catiónico, mientras que la esmectita presenta valores en torno a 70-80 meq/100 g, para la illita los valores más comunes rondan los 30 meq/100g.

En el interestratificado I/S el porcentaje illita presenta proporciones variables. Cuanto mayor es su contenido, menor es la propiedad expansiva y de intercambio catiónico del material. Las principales modificaciones estructurales fruto de la transformación de esmectita a illita son el incremento en la carga de la interlámina debido a las sustituciones de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en las capas tetraédricas y la presencia de  $\text{K}^+$  como catión intercambiable en lugar de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ .

Los factores que favorecen los procesos de illitización son el incremento de la temperatura y la presencia de minerales de  $\text{K}^+$  o bien fluidos ricos en éste (Linares *et al.*, 1993; Meunier y Velde, 1989). La presencia de otros cationes en solución, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , etc., pueden reducir e incluso frenar el proceso de illitización (Masuda *et al.*, 1996). En análogos naturales se ha observado que las formaciones profundas suelen contener más porcentaje de illita respecto a la esmectita que las superficiales (Cuadros, 2006), lo que lleva a la conclusión de que la esmectita puede transformarse gradualmente en illita durante la diagénesis si hay abundancia de potasio en el medio y las condiciones termodinámicas son favorables (e.g. Savage *et al.*, 2019).

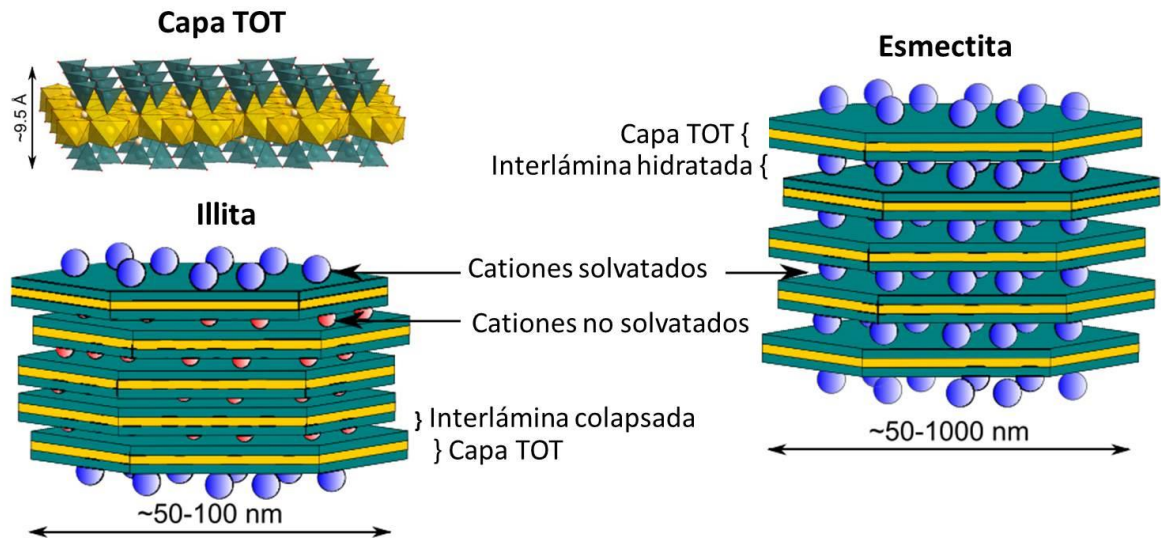


Figura 12.- Diferencias entre la estructura de la illita y la esmectita (modificado de Tournassat *et al.* (2015))

### 2.3.2 Porosidad y agua en la bentonita

Debido a la estructura de las unidades T-O-T y a los diversos niveles de organización de este material mencionados, se pueden distinguir varios tipos de porosidad que presentan distintas propiedades. La clasificación de la porosidad se realiza en función de dos parámetros, el primero es de tipo estructural y divide la porosidad según el nivel de la estructura en el que se localice ésta (e.g. McCusker *et al.*, 2001). La segunda división de la porosidad se basa en el tamaño de los poros y es la definida por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) (Everett, 1972). Cada una distingue tres tipos de porosidad (Figura 13):

- La porosidad interlaminar es la que se localiza en la interlámina de la esmectita delimitada por las unidades T-O-T. Su rango es variable, puesto que depende del grado de hidratación que presenta que afecta al espaciado interplanar, pudiendo oscilar este entre  $2$  y  $20 \text{ \AA}$  ( $0,0002-0,002 \text{ \mu m}$ ).
- La porosidad intra-agregado es la que tiene lugar en el interior de los agregados de cristalitos o partículas. Dado que las uniones entre cristalitos en el interior de los agregados son muy diversas, los tamaños de poro a este nivel son muy variables, oscilando entre valores inferiores a los  $20 \text{ \AA}$  y los  $35 \text{ \AA}$  ( $0,002-0,0035 \text{ \mu m}$ ). Junto con la porosidad interlaminar formaría parte de la **microporosidad** atendiendo a la clasificación según el tamaño de poro.

- La porosidad inter-agregado se produce por los vacíos generados en la unión de varios agregados o de estos agregados con otras partículas o cristales no arcillosos. El tamaño de estos poros es superior a  $20 \text{ \AA}$  ( $>0,002 \text{ }\mu\text{m}$ ). Según la clasificación por tamaños, se distingue la **mesoporosidad** cuando el diámetro es inferior a  $500 \text{ \AA}$  ( $<0,05 \text{ }\mu\text{m}$ ), la **macroporosidad** cuando los poros tienen un diámetro entre  $500$  y  $75000 \text{ \AA}$  ( $0,05$ - $7,5 \text{ }\mu\text{m}$ ) y los poros gruesos, cuyo diámetro estaría por encima de este último valor.

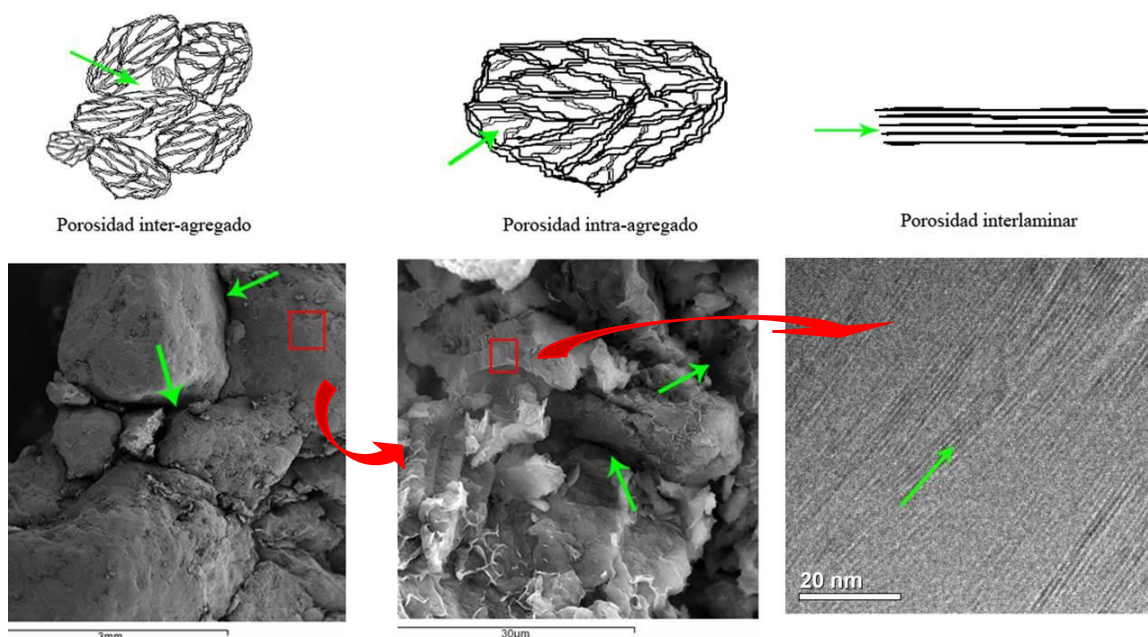


Figura 13.- Tipos de porosidad en la bentonita. Imágenes de la porosidad inter e intra-agregado obtenidas mediante SEM. Imagen referente a la porosidad interlaminar obtenida mediante TEM, foto de Blanca Bauluz

El agua presente en las diferentes porosidades es denominada en su totalidad agua de hidratación y se puede diferenciar entre agua interna y externa. Según diversos autores (Güven *et al.*, 1992; Bradbury y Baeyens, 2003; etc.) se pueden distinguir tres formas de hidratación en las partículas arcillosas. Hidratación interlaminar, que implica la adsorción de las moléculas de agua asociada a la hidratación de los cationes de cambio y está limitada a los espacios interlaminares. Hidratación continua u osmótica que incluye la adsorción de agua tanto en las superficies internas como en las externas de la partícula. Y por último la condensación capilar, que corresponde al agua libre localizada los poros existentes tanto inter- como intra-agregados.

En la hidratación interlaminar el agua en la esmectita ocupa posiciones en la interlámina de ésta. Esta agua se encuentra solvatando los cationes intercambiables y a su vez, mediante



uniones dipolo-dipolo, las moléculas de agua pueden unirse entre sí. Este mecanismo es responsable, en parte, de las propiedades expansivas de este material, ya que se crean pilares de moléculas de  $H_2O$  alrededor de los cationes que hacen crecer la estructura según el eje cristalográfico  $c$ . El agua presente en la interlámina está adsorbida y, según Stępkowska (1990) se puede mover lateralmente a lo largo de la superficie de la interlámina, sin embargo no puede hacerlo en la dirección del eje  $c$ .

En el caso de la porosidad intra-agregado, el agua presente también está adsorbida en la superficie externa de las partículas de esmectita y junto con el agua interlamilar conforma la denominada agua interna (Figura 14). Esta adsorción de agua en sí también contribuye a los procesos de expansión ligados a la hidratación del material. Sin embargo, la peculiaridad principal del agua presente en esta porosidad es la formación de la doble capa difusa (DCD). Puesto que las partículas de esmectita presentan una carga negativa en su superficie externa, a ésta se ligan los cationes que el agua del sistema lleva en disolución, lo que da lugar a una doble capa eléctrica (DCE). Por consiguiente, en el agua presente en los intra-agregados existirá una gran concentración de cationes junto a la superficie de las partículas que irá reduciéndose respecto a la concentración de cationes a medida que nos alejamos de dicha superficie. Esto implica que el potencial eléctrico de la solución ( $\Psi$ ) variará en función de la distancia a la superficie de la partícula, disminuyendo cuanto más alejado esté de ésta (Figura 14). A esta zona se la denomina doble capa difusa o capa difusa de iones. Debido a esta carga, cuando dos partículas dentro del intra-agregado se encuentran muy próximas entre sí, se dan procesos de repulsión entre ellas, favoreciendo los procesos de expansión del material. Factores que condicionan este proceso de repulsión son, por un lado, la concentración en sales disueltas del agua, la valencia de los cationes presentes y la temperatura, cuyo aumento reduce la expansión. Por otro lado, el aumento del pH y la concentración de los iones en la disolución incrementan el espesor de la DCD y por tanto el grado de hinchamiento (Tripathy *et al.*, 2004).

La porosidad intra-agregados también presenta un porcentaje de agua libre o agua de poro. Se denomina así al agua presente en la estructura del material que no está adsorbida en la superficie del mismo. Dentro de esta agua libre se pueden distinguir dos tipos, el agua capilar, que permanece por acción de las fuerzas capilares y el agua gravitacional, la cual se puede perder en condiciones de drenaje libre por gravedad. El agua libre asimismo corresponde a la porosidad inter-agregado y se denomina también agua externa.

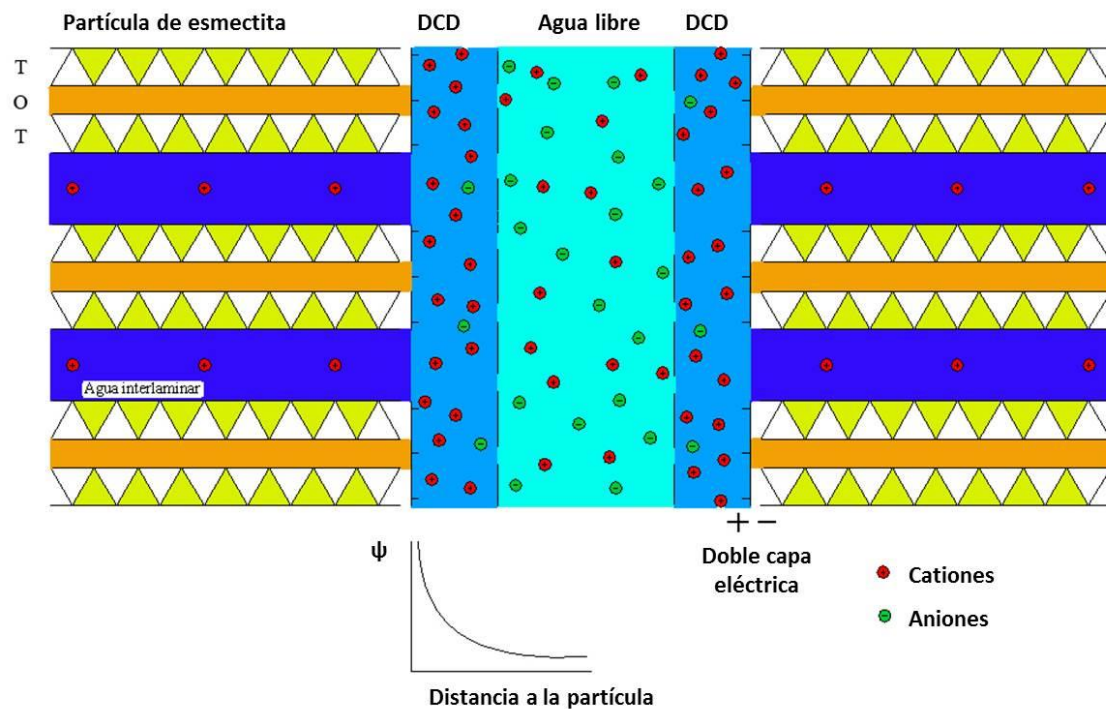


Figura 14.- Esquema de la distribución de los distintos tipos de agua asociados a la porosidad interlaminares e intra-agregados, y a la distribución de las cargas en la estructura. Modificado de Wersin *et al.* (2004)

Dado que el agua de la DCD puede estar en contacto con agua libre, por la diferencia de salinidad se da una tendencia al intercambio entre ambas aguas, sin embargo, la DCD actúa como una membrana semipermeable, permitiendo sólo pasar el agua y no el soluto. Esto produce una presión que tiende a aumentar el volumen del material y que genera el denominado hinchamiento osmótico.

Fernández *et al.* (2004), utilizando el protocolo Frenkel, Halsey y Hill (FHH) (Prost *et al.*, 1998), identifican seis dominios respecto a la localización del agua en la porosidad en una bentonita, relacionado a su vez con el contenido en humedad de la arcilla.

- El primer dominio es el correspondiente a las humedades más bajas, donde el agua se localiza en las superficies externas y bordes de partículas.
- El segundo dominio, para humedades ligeramente superiores, se corresponde con la entrada de una capa de agua en la interlámina de la esmectita.
- El tercer dominio corresponde a la segunda capa de agua interlaminares.
- El cuarto dominio se debería a la entrada de agua en las cavidades de siloxano libres, es decir, en los huecos donde no están presentes los cationes intercambiables en la



interlámina. Además de estas posiciones, también existiría una adsorción multicapa en las superficies externas.

- El siguiente dominio corresponde con un alto grado de humedad y se relaciona con la entrada de la tercera lámina de agua en la interlámina de la esmectita.
- Por último, con el grado de humedad más alto posible, el relleno por condensación capilar en los intra- e inter-agregados, que se corresponde con el agua libre del material.

Para extraer el agua presente en las diferentes porosidades de la bentonita hay que atender a criterios termodinámicos y cinéticos (Cuadros *et al.*, 1994). La temperatura y el tiempo de calentamiento son los factores que condicionan este proceso. De esta forma, una temperatura de 110 °C durante 24 h causaría la deshidratación de la esmectita. Así mismo, un calentamiento rápido (10 °C/min aprox.) alcanzando una temperatura sin llegar a los 300 °C, sería causa igualmente de la deshidratación del material en un menor periodo de tiempo.

El agua presente en la bentonita está sometida a procesos físico-químicos relacionados con la superficie de las partículas arcillosas. Estos procesos afectan a la movilidad del agua. El agua interlaminar es la más afectada por estos fenómenos y se considera prácticamente inmóvil (Hueckel, 1992). Para Mitchell (1993) la movilidad del agua osmótica dependerá de su distancia a la superficie de la partícula. Por otro lado, el agua libre no se ve afectada por estos fenómenos. Dichos procesos físico-químicos también afectan al estado del agua. Valores de densidad del agua de hasta 1,4 g/cm<sup>3</sup> han sido determinados por diversos autores, tanto experimentalmente como por modelación de dinámica molecular (Martin, 1962; Skipper *et al.*, 1991; Villar, 2001).

Por ejemplo, Pusch *et al.* (1990) y Marcial (2004), en estudios sobre los cambios en la porosidad de la bentonita, determinaron un decrecimiento de la porosidad inter-agregado y un incremento de la interlaminar debido a la reorganización del agua cuando el material estaba confinado. La aparición de porosidad debido a la división de cristalitos en otros con menor número de unidades puede ser otra causa de los cambios en el orden de la porosidad (Saiyouri *et al.*, 2000).

### 2.3.3 Propiedades químicas

Como ya se ha mencionado en el apartado Mineralogía (2.3.1), fruto de las sustituciones isomórficas que tienen lugar en las capas tetra- y octaédricas de las arcillas se genera una carga negativa residual que se localiza en la superficie basal de las partículas. Además, en los bordes de las partículas existe una carga positiva remanente (Figura 15). De las cargas negativas surge la capacidad de intercambio catiónico (CIC), que en el caso de la montmorillonita es elevada, presentando valores que pueden estar entre 70 y 80 meq/100g e incluso superiores. Es importante tanto conocer el valor de la CIC, como también saber cuáles son los cationes presentes en la interlámina (Cl), puesto que influyen directamente en características como la capacidad de hinchamiento. La presencia de estos cationes se ve condicionada en función de su tamaño y valencia. Según Moore y Reynolds (1989) la secuencia de sustitución para los cationes monovalentes seguiría el siguiente orden:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+$ . Esto quiere decir que el  $\text{Na}^+$  es más fácilmente retenido en la interlámina que el  $\text{Li}^+$  y sucesivamente.

Por otro, asociadas a las cargas positivas a lo largo de los bordes de los cristalitos de esmectita se encuentran las posiciones anfotéricas, las cuales corresponden a grupos hidroxilo unidos a dicho bordes mediante enlaces débiles ( $\equiv\text{SOH}$ ) (Sposito, 1984; Davis y Kent, 1990)). Estas posiciones, en función del pH, pueden captar cationes  $\text{H}^+$  ( $\equiv\text{SOH}_2^+$ ) o bien cederlos ( $\equiv\text{SO}^-$ ). Esto proporciona otra característica importante en este material, que es su capacidad tamponadora del pH (Fernández *et al.*, 2004; Bradbury y Baeyens, 2009). Estos autores indican que gracias a dichos procesos de protonación y deprotonación en las posiciones anfotéricas, las variaciones que puedan darse en el pH del agua de poro de la bentonita son contrarrestadas. Este potencial tamponador se ve favorecido por la baja relación líquido/sólido que aumenta con la densidad seca de la bentonita. Fernández *et al.* (2004) afirman que las proporciones de los sitios  $\equiv\text{SOH}$ ,  $\equiv\text{SOH}_2^+$  y  $\equiv\text{SO}^-$ , se equilibran con la composición del aire atmosférico cuando el material está molido y no se ven afectados tras la compactación posterior del mismo.

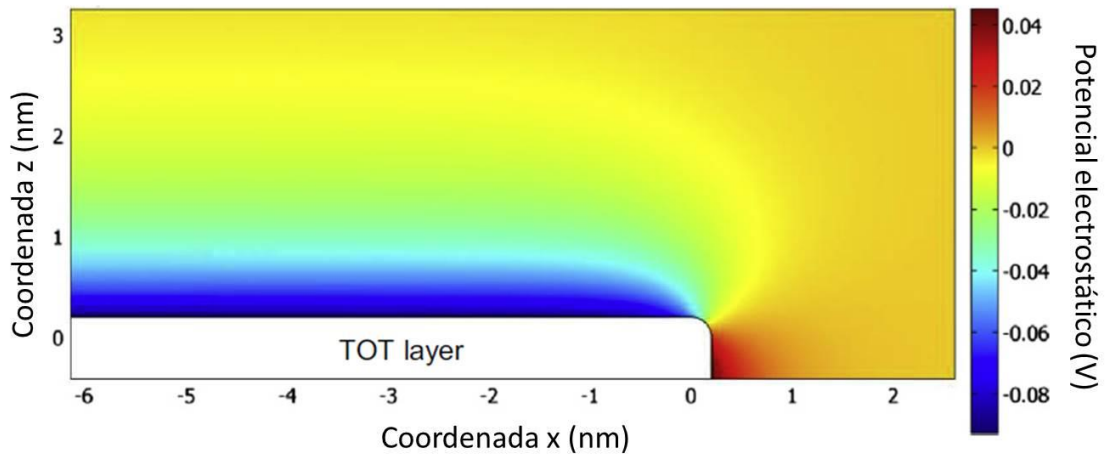


Figura 15.- Potencial eléctrico de las láminas T-O-T de esmectita en su superficie basal y en sus bordes (modificado de Tournassat *et al.*, 2013))

Una característica significativa de la bentonita es la química del agua de poro o agua libre, de gran importancia en procesos como el intercambio catiónico, succión osmótica, presión de hinchamiento, etc. Las concentraciones de los iones disueltos en esta agua son el resultado de los procesos de equilibrio de la propia agua con los minerales presentes en la bentonita, así como de los intercambios catiónicos.

La movilidad del soluto del agua de poro a través de la bentonita tiene lugar mediante dos mecanismos. El primero sería por el flujo del propio fluido junto con el soluto, que es causado por un gradiente de presión (hidráulico). El otro mecanismo es la difusión, en el cual la fuerza que impulsa el movimiento del soluto es el gradiente de concentración de los iones móviles. Según Horseman *et al.* (1996) la bentonita compactada a altas densidades secas puede comportarse como una membrana semipermeable, efecto debido a la acción de la doble capa difusa. Según esta afirmación, durante el proceso de saturación de la bentonita compactada se dará una movilización principalmente de moléculas de agua y no de moléculas de soluto a través del material, por lo que la composición del agua externa que penetre en el material compactado tendrá una influencia mínima en la composición del agua de poro original (Bradbury y Baeyens, 2003). La salinidad del agua de poro puede afectar las propiedades mecánicas, como la capacidad de hinchamiento, sin embargo, Dixon (2000) y otros autores han determinado que dicho efecto depende de la densidad seca, observando que para bentonitas compactadas por encima de los  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , la presión de hinchamiento del material no se ve afectada por la salinidad del agua, para valores de esta por debajo de  $75 \text{ g/L}$ , e incluso concentraciones mayores para densidades secas por encima de  $1,5 \text{ g/cm}^3$ .

Este material también presenta una gran superficie reactiva. Esto es debido a los elevados valores de superficie específica que posee. La superficie específica externa se corresponde con el área que rodea la partícula más el área de aquellas grietas que son más anchas que profundas (Sing *et al.*, 1985).

### 2.3.4 Propiedades hidro-mecánicas

Como ya se ha mencionado, las propiedades de la bentonita están en gran medida ligadas a las propiedades de las esmectitas, ya que es su componente mineralógico mayoritario. Por otro lado, el principal agente que influye en las propiedades de este material es el agua, por tanto, la interacción agua-esmectita condiciona el comportamiento de la bentonita.

La principal propiedad mecánica de las bentonitas es su capacidad para cambiar de volumen. Los mecanismos de hinchamiento microestructurales de un material arcilloso son dos (Mitchell, 1993; Delgado, 1986):

- Hidratación de cationes: Los cationes ligados a la interlámina y a la doble capa difusa, al hidratarse aumentan su radio iónico produciendo un aumento de volumen.
- Repulsión osmótica: La concentración de cationes en la doble capa difusa disminuye con la distancia a la partícula. Las diferencias de concentración entre el agua libre y la presente en la doble capa provocan una tendencia al paso de moléculas de agua desde el agua libre hacia la doble capa, lo que causa finalmente un aumento de volumen.

La característica que condiciona mayoritariamente los cambios de volumen en la arcilla es el estado de hidratación de los cationes de la interlámina, lo que se denomina hinchamiento cristalino. Las moléculas de agua se ordenan progresivamente en capas lo cual provoca un ensanchamiento del espaciado entre las láminas de arcilla que tiene lugar escalonadamente (Saiyouri *et al.*, 2000; Huertas *et al.* 2002; Fernández y Rivas, 2005). El tipo de catión presente condiciona el número de capas de agua y por tanto el hinchamiento. El agua en la interlámina es más ordenada y menos móvil que el agua libre (Madsen y Müller-Vonmoos, 1989).

El hinchamiento de una bentonita con la hidratación es mayor cuanto mayor sea la densidad seca de ésta y cuanto menor sea la presión a la que esté confinado. En caso de encontrarse en

condiciones que impidan su hinchamiento, el material ejercerá una presión de hinchamiento sobre la estructura que lo confina. En este caso, la presión de hinchamiento también será mayor cuanto mayor sea la densidad seca del material.

Por otro lado, la bentonita puede reducir su volumen por la pérdida de agua o bien por un incremento en la carga sobre la misma. La pérdida de agua puede darse en fase vapor, bien sea por un incremento en la temperatura que cause la evaporación y salida de esta fase del material o bien por reequilibrio con la atmósfera con una humedad relativa más baja. En ambos casos suele darse un proceso de retracción en la arcilla. Por otro lado, la salida de agua puede darse en estado líquido. Esto ocurrirá en el caso de que el material esté saturado y se aumente sobre él la carga aplicada, lo que desplazaría el agua libre de la bentonita. Este fenómeno de reducción del volumen por aumento de carga se denomina consolidación. Este aumento de la carga, en el caso de que la arcilla no esté saturada, también podría expulsar el aire contenido en los poros y cerrar parte de éstos, con lo que igualmente se reduciría el volumen.

Otra propiedad mecánica importante de la bentonita es que presenta una elevada plasticidad. Esto quiere decir que posee una alta capacidad de deformarse sin agrietarse o romperse ante un esfuerzo mecánico y conservando la deformación al retirarse la carga. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia de su morfología laminar, el pequeño tamaño de partícula y su alta capacidad de hinchamiento. La plasticidad de la bentonita está claramente condicionada por su contenido en agua. El alto índice de plasticidad que muestran las bentonitas indica que su comportamiento es plástico en un amplio rango de humedades.

La bentonita presenta un valor de conductividad hidráulica o permeabilidad muy bajo. El valor de la permeabilidad está relacionado con el tamaño de los poros del material y la conexión entre estos y, estos a su vez con el tamaño de las partículas. En general, el mayor porcentaje de las partículas de esmectita son de tamaños menores a 2  $\mu\text{m}$ . Esto junto con el alto porcentaje en volumen de la esmectita dentro del contenido mineralógico de la bentonita hace que la porosidad presente sea de tamaño muy pequeño. El resto de las fases minerales suelen presentar un tamaño de grano mayor. El tipo de uniones entre las partículas arcillosas también afecta a la porosidad y, por tanto, a la permeabilidad, siendo las uniones cara-borde (tipo panal de abeja) las que favorecen la permeabilidad, mientras que las uniones cara-cara (tipo paralela), presentan permeabilidades más bajas (Figura 11). A su vez, la agrupación de los agregados entre sí implica que se obtengan valores de permeabilidad ligeramente más altos, ya que entre los contactos entre agregados y de éstos con granos de otras fases minerales se

crean caminos preferenciales para el tránsito de los fluidos. Por este motivo la densidad seca del material también es importante a la hora de valorar la permeabilidad. Cuanto mayor es la densidad seca menor será la permeabilidad del material, ya que la porosidad de mayor tamaño se ve reducida. El grado de saturación es otro factor importante a tener en cuenta para la permeabilidad. La permeabilidad al agua de un material granular es máxima cuando éste se encuentra saturado y se va reduciendo a medida que disminuye el grado de saturación. Esto es debido a la falta de continuidad de la fase líquida dentro de los poros, puesto que el aire se interpone y ha de ser desplazado para que se produzca el movimiento del líquido. La permeabilidad será nula cuando éste presenta un grado de saturación igual a cero. Sin embargo, en materiales arcillosos el agua discurre por la denominada porosidad libre, por tanto, no es necesario que el grado de saturación sea cero para que la permeabilidad sea nula, ya que esta porosidad es la primera en perder agua cuando existe deshidratación. A este grado de saturación se le denomina “saturación residual”. Por el contrario, la permeabilidad al gas se hace menor cuanto más saturado esté el material, sufriendo un brusco descenso de órdenes de magnitud cuando la fase gas pierde su continuidad dentro de la porosidad.

La permeabilidad intrínseca de un material tiene un valor constante independientemente del fluido que atraviese la misma. La peculiaridad en las arcillas expansivas y concretamente en la bentonita es que el valor de la permeabilidad intrínseca puede variar con el grado de saturación del material. Esto es debido al cambio en la porosidad que tiene lugar con las variaciones del índice de saturación. A medida que se hidrata la muestra a volumen constante, la porosidad interlaminar irá aumentando mientras que la inter-agregado disminuirá y con ésta la permeabilidad intrínseca, sin que aumente la densidad seca del material.

### **2.3.5 Propiedades de la bentonita en estado no saturado**

Puesto que, en los estadios iniciales de funcionamiento de un AGP, la bentonita parte de unas condiciones no saturadas, es importante conocer las principales características y procesos que afectan a este material cuando no ha alcanzado la saturación total. Cabe añadir que el gradiente térmico generado por el calor desprendido por el residuo y por el propio espesor de la barrera, implica una fuerte alteración de dichas condiciones iniciales e incrementan el periodo de tiempo en el que la barrera de bentonita estará, al menos en parte, por debajo de los valores de saturación total.

Se entiende que un material arcilloso está subsaturado o no saturado cuando el grado de saturación de este no es completo, es decir, la porosidad del mismo no está completamente

colmada por la fase líquida. Por tanto, coexisten una fase sólida, una líquida y una gaseosa. Las propiedades más importantes de la fase sólida son su forma, tamaño, textura (función de la agrupación de las partículas) y la composición química de las mismas. La fase líquida está compuesta principalmente por agua, así como por las sales y el aire que lleva disuelto. Mientras que la fase gaseosa la componen principalmente el aire y el vapor de agua, siendo el único elemento de este sistema trifásico que se considera compresible.

En función de la continuidad de las fases fluidas en un suelo, Wroth y Houlsby (1985) proponen tres tipos diferentes de estados no saturados del material:

- Fase de aire discontinua y fase de agua continua: La fase aire en esta situación se encuentra en forma de burbujas. Alto grado de saturación.
- Fases de aire y de agua continuas: Grado intermedio de saturación.
- Fase de aire continua y fase de agua discontinua: La fase líquida se encuentra formando meniscos entre granos de la fase sólida o bien adherida a la superficie externa de estos. Bajo grado de saturación.

Estos distintos grados de continuidad de las fases fluidas condicionan una la permeabilidad tanto a los gases como a los líquidos como se ha mencionado en el anterior apartado (2.3.4).

El comportamiento de los materiales de base arcillosa en estado no saturado varía en función de su naturaleza (composición y tamaño de partículas). En ocasiones estos materiales se estudian considerando el estado de la succión en los mismos (Alonso *et al.*, 1987). El término succión aplicado para los suelos fue utilizado por primera vez por Schofield (1935) para definir la presión negativa que presentaba el agua en los poros de algunos suelos. Éstos tendrán la capacidad de absorber agua si ésta es añadida a una presión atmosférica. Más correctamente, este término se refiere a la energía libre que presenta el agua en los poros de un suelo.

La succión ( $\psi$ ) se puede relacionar con la humedad relativa ( $HR$ ) a través de la ecuación de la ley de Kelvin:

$$\psi = -10^{-6} \cdot \frac{R \cdot T}{V_w} \cdot \ln\left(\frac{HR}{100}\right)$$

**Ecuación 1**

Donde  $R$  es la constante universal de los gases ( $8,3143 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ),  $T$  es la temperatura absoluta y  $V_w$  el volumen molar del agua ( $1,80\cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ).

La succión total puede expresarse como la suma de la succión matricial y la succión osmótica. De esta forma, el potencial total de agua sería la suma de succión matricial, succión osmótica, potencial gravitacional y potencial debido a presiones externas. La succión matricial ( $s$ ) es debida al efecto de la tensión superficial entre las tres fases del suelo. En los capilares la fase líquida y la gaseosa interactúan, la diferencia entre la presión de aire ( $u_a$ ) y de agua ( $u_w$ ) nos da el valor de la succión matricial (o capilar).

$$s = (u_a - u_w)$$

Ecuación 2

El valor de la succión capilar es mayor cuanto menor es el tamaño del poro según la ley de Jurin-Laplace:

$$d = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{\rho_w \cdot g \cdot h} \cdot 10^6$$

Ecuación 3

Donde  $h$  es el valor de la succión capilar expresado según la altura que alcanza el líquido en el capilar (m),  $d$  es el diámetro del capilar ( $\mu\text{m}$ ),  $\sigma$  es la tensión superficial del agua ( $72,75\cdot 10^{-3}$ ),  $\theta$  es el ángulo de contacto del líquido con el sólido ( $0^\circ$ ),  $\rho_w$  es la densidad del agua ( $998,23 \text{ kg/m}^3$ ),  $g$  es el valor de la gravedad ( $9,807 \text{ m/s}^2$ ).

Por otro lado, en la succión matricial referida a materiales con partículas de tamaño arcilla tiene lugar el fenómeno de la adsorción, éste es debido a atracciones eléctricas en la interfase mineral-agua, siendo estos valores de succión muy elevados. La succión osmótica se debe a la concentración de iones disueltos en el agua del suelo. Se crea una atracción de las moléculas de agua pura por parte del agua con sales disueltas. El potencial gravitacional es causado por la elevación del agua del suelo respecto a un punto de referencia. Un cuarto componente que podría modificar el valor del potencial de agua es el potencial debido a las presiones externas de fluidos, bien sean líquidos o gases. Según Alonso *et al.* (1987) la relación entre tensión y deformación en un suelo depende únicamente de la succión matricial, mientras que el flujo de agua en el mismo dependerá del potencial de agua.



Una de las características más importantes de los materiales arcillosos no saturados son sus variaciones volumétricas. Éstas pueden ser función de las oscilaciones de su grado de saturación. Es decir, que pueden tener lugar procesos de hinchamiento o de colapso al variar su contenido en agua. Los fenómenos de hinchamiento en bentonitas no saturadas son aquellos aumentos de volumen del material provocados por procesos de humedecimiento del mismo, como ya se explicó en el apartado propiedades hidro-mecánicas (2.3.4). No se consideran por tanto los fenómenos de aumento de volumen debidos a una relajación causada por la disminución de los esfuerzos a los que esté sometido el material.

## 2.4 Evolución a largo plazo del almacenamiento geológico profundo

Debido a las características del tipo de residuo que se pretende almacenar, el periodo de seguridad de un AGP ha de ser de cientos de miles de años e incluso superior, por ello es necesario estimar el comportamiento de los mismos a largo plazo. A continuación se hace una breve descripción de la evolución que se espera a largo plazo de un AGP según la descripción de Astudillo (2001). Si bien varios de los procesos descritos están bastante demostrados, algunos de ellos no están todavía confirmados, siendo objeto de estudio:

El agua presente en el macizo rocoso discurrirá por las fracturas y poros de la roca y dadas las profundidades del almacenamiento presentará unas temperaturas de entre 20 y 30 °C debido al gradiente geotérmico. Dicha agua presentará una baja concentración de oxígeno, por lo que tendrá un carácter reductor y estará químicamente equilibrada con los minerales de la roca.

La realización de la excavación modificará el régimen hidráulico y generará en la roca encajante, alrededor de la perforación realizada, una zona de daño denominada EDZ (Excavation Damaged Zone), que será necesario caracterizar.

Tras la colocación de los contenedores y la barrera de arcilla compactada en las galerías de almacenamiento, éstas serán selladas con hormigón. El agua irá accediendo desde la roca hacia la parte externa de la barrera de arcilla. La hidratación de la bentonita implica el hinchamiento de la misma, por tanto, la parte externa de la barrera comenzará a sellar la zona del macizo afectada por la excavación (EDZ). Por otro lado, el agua de hidratación reaccionará con el agua de poro de la arcilla y con los minerales solubles existentes en ella modificándose su composición hasta reequilibrarse.

Debido al calor producido por el residuo, se generará en la barrera de arcilla un gradiente térmico. Esto, por un lado, alterará los procesos químicos en esta barrera (disolución de sales solubles, intercambio de cationes...), por otro modificará la viscosidad del agua y por tanto su movilidad. Además, por procesos de evaporación, el agua presente en la barrera se movilizará en forma gaseosa hacia zonas más frías donde puede volver a condensarse. Se creará dentro de la arcilla un movimiento convectivo del líquido, pudiendo darse también la migración de los solutos disueltos en éste. Durante este proceso, la concentración de sales solubles disueltas en el agua será mayor en las zonas próximas al contenedor, debido por un lado al movimiento de solutos hacia esa zona, por otro a la mayor capacidad de disolución por la elevada temperatura en esta zona y, por último, por la menor cantidad de agua en el entorno próximo al contenedor. La salida de agua en forma de vapor de la bentonita en la zona caliente provocará

también una reducción de volumen del material en esa zona. Esto reducirá la permeabilidad del material a causa del aumento de la densidad, mientras que la disminución de volumen de la bentonita en el sector contiguo al contenedor se ve compensada por el hinchamiento de la barrera en las zonas más hidratadas. Finalmente, con el paso de un periodo largo de tiempo, el material se espera que el material se recupere al hidratarse nuevamente cuando la barrera de bentonita quede completamente saturada.

A medida que avanza la hidratación en la barrera de bentonita, las juntas entre los bloques se irán cerrando y la microestructura se irá modificando, reduciéndose la permeabilidad global de la misma. El aire presente en los poros de la bentonita compactada se disolverá en el agua debido a la compresión del mismo producida por el incremento de la saturación. Debido al elevado potencial expansivo de la bentonita, incluso antes de que la barrera se haya saturado por completo se habrá sellado la galería en su totalidad. El movimiento de solutos será predominantemente por difusión desde las zonas próximas al contenedor, donde la concentración de solutos será mayor. La permeabilidad de la bentonita en estas circunstancias es menor que la del granito, por lo que la circulación principal del agua en la zona de almacenamiento irá rodeando las excavaciones del repositorio. El intercambio químico entre la barrera de bentonita con la roca granítica será por difusión. El sistema tenderá a reequilibrarse con las nuevas condiciones. La bentonita hará de tampón manteniendo unos valores de pH estables.

Tras la saturación de la bentonita el agua entrará en contacto con el contenedor metálico y reaccionará con éste. Se espera que el contenedor resista unos 1.000 años aproximadamente, hasta que se produzca su corrosión y el agua entre en contacto directo con el residuo, tras lo cual comenzará la alteración de este se tendrá lugar la movilización de los radionucleidos, tanto en estado gaseoso como disueltos. Una vez alcanzada la barrera de bentonita, donde el movimiento de éstos será por difusión, las especies catiónicas podrán ser retardadas o retenidas debido a la carga negativa de las partículas de arcilla en su superficie externa, e incluso intercambiarse con cationes interlaminares y fijarse así en el interior de las partículas.

Cuando los radionucleidos accedan a la interfase entre bentonita y roca almacén, debido a la alteración de la EDZ, la permeabilidad será mayor que en la barrera de bentonita o en la propia roca encajante inalterada. Una vez alcanzada la roca almacén, los radionucleidos se moverán principalmente por difusión, incorporándose lentamente al agua de poro de roca granítica, donde sufrirán un proceso de dispersión en su movimiento por las fracturas de la roca. Aquellos que consigan llegar hasta la parte más superficial de la geosfera encontrarán un gran

volumen de agua y elementos disueltos en los acuíferos superficiales, ríos, lagos, mares y suelos, por lo que el grado de dilución que sufrirán será muy elevado, haciendo que sea complicado que los radionucleidos puedan alcanzar concentraciones altas en la biosfera.

## 2.5 Estudios previos en el campo del comportamiento Termo-Hidro-Mecánico y Químico de la bentonita

Los trabajos realizados en esta tesis se enmarcan en diversos proyectos que se describirán brevemente a continuación. Además, gran cantidad de resultados han sido publicados en base a estos y otros proyectos, algunos de los cuales, relacionados con el comportamiento termo-hidro-mecánico y químico de la bentonita, serán comentados más adelante (2.5.3).

### 2.5.1 Proyectos FEBEX y Near Field Processes (NF-PRO)

El estudio de la viabilidad científico-tecnológica del AGP según el concepto español, así como el desarrollado en otros países del continente europeo, ha sido llevado a cabo en cooperación por diversas instituciones y empresas internacionales en el marco de una serie de proyectos durante los últimos años.

El proyecto FEBEX (Full-scale Engineered Barrier EXperiment) se financió por la Unión Europea a través de los contratos Euratom de la Comisión Europea FI4W-CT95-006 y FIKWCT-2000-00016, entre 1995 y 2003.

El proyecto NF-PRO (Understanding and physical and numerical modelling of the key processes in the near field, and their coupling, for different host rocks and repository strategies) se financió por la Unión Europea mediante el contrato Euratom de la Comisión Europea FI6W-CT-2003-02389, entre 2004 y 2008. El mismo se desarrolló dentro del 6º Programa Marco de la Unión Europea con la participación de 40 instituciones europeas con la finalidad de mejorar los conocimientos científicos referentes a los procesos que tienen lugar en el campo próximo de un AGP, y que permitan garantizar la seguridad de las instalaciones de un AGP. Este proyecto englobó los trabajos realizados previamente en los proyectos FEBEX I y FEBEX II, incluidos en el 4º y 5º Programa Marco respectivamente.

Los objetivos de los proyectos FEBEX I y II perseguían demostrar la factibilidad de la construcción del sistema de barreras de ingeniería en un AGP, para ello se centraron en estudiar los procesos termo-hidro-mecánicos del campo próximo, así como la validación y mejora de los modelos de comportamiento existentes, y por último el estudio de los procesos termo-hidro-geoquímicos del campo próximo y la modelización del mismo (ENRESA, 1997).

Para cumplir estos objetivos se pusieron en marcha una serie de experimentos a diversas escalas, algunos de ellos de gran magnitud. El ensayo “in situ” consistió en una simulación a

escala real, localizada en un laboratorio subterráneo excavado en roca granítica en Grimsel (Suiza). Se realizaron dos galerías horizontales en las que se introdujeron sendos calentadores eléctricos con unas dimensiones similares a las estipuladas para los contenedores de residuos, posibilitando así la simulación del aporte calorífico generado por el residuo. Estos calentadores fueron rodeados la barrera de arcilla, formada por bloques de bentonita compactada, en la cual se colocaron una serie de instrumentales de medición (humedad, temperatura, etc.) para llevar a cabo la monitorización continua del comportamiento del material (Figura 16). Tras 5 años de funcionamiento se desmontó uno de los dos módulos del ensayo, realizándose un exhaustivo análisis del material que se recoge en diversas publicaciones (Bárcena *et al.*, 2003; Villar *et al.*, 2005a; Villar, 2006; ENRESA, 2006; etc.). En abril de 2015, tras más de 18 años de funcionamiento, se apagó el segundo calentador del ensayo, poniendo fin así a esta etapa proyecto FEBEX. Tras el desmantelamiento del ensayo se realizó el muestreo y distintos tipos de análisis, algunos de los cuales se recogen en los siguientes trabajos (Villar, 2017; Fernández *et al.*, 2018; Villar, *et al.*, 2018b).

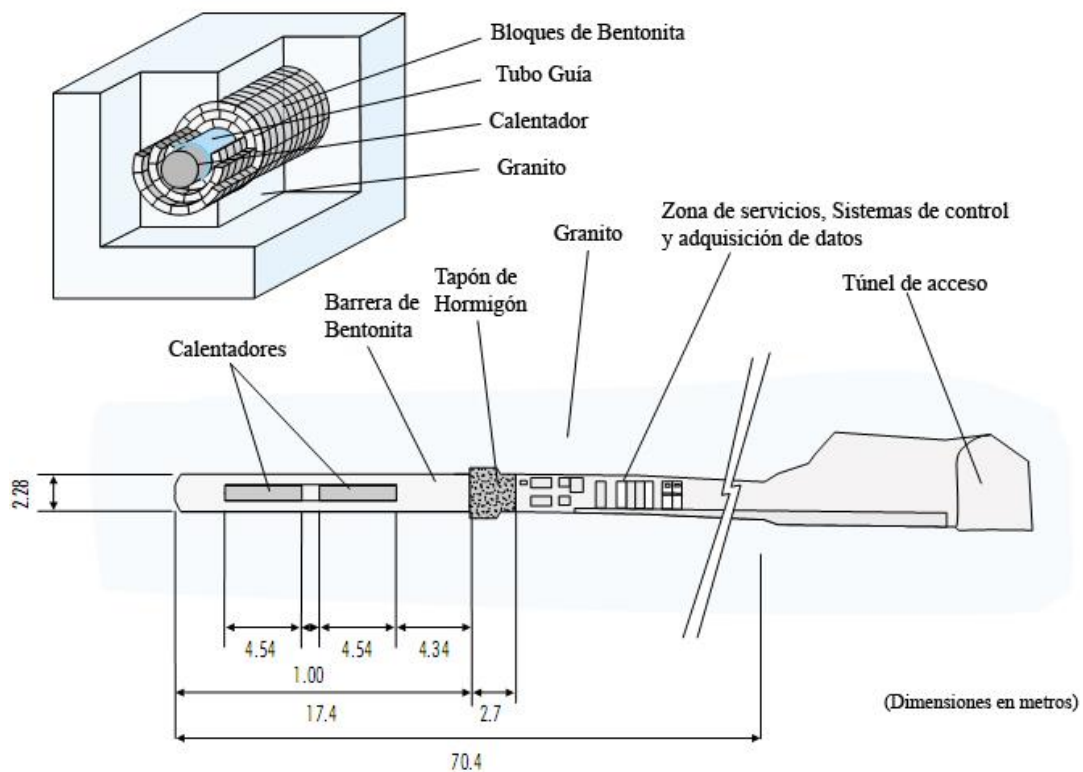


Figura 16.- Esquema del ensayo FEBEX “in situ” (fuente: ENRESA (2006))

A la par que el ensayo in situ en Grimsel, en las instalaciones del CIEMAT se lleva a cabo otro ensayo a gran escala denominado “Maqueta” o “Mock up”. En él se simulan los procesos que

tienen lugar en la barrera de bentonita a una escala casi real respecto al concepto señalado. En este caso el ensayo no se lleva a cabo en una excavación en roca, sino que los bloques de bentonita compactada están confinados en una estructura metálica que limita su expansión fuera de los límites de esta. La maqueta consta a su vez un sistema de hidratación por el cual se inyecta agua a la barrera de arcilla. Al igual que el ensayo in situ, el calor aportado por el residuo se simula mediante un calentador eléctrico y en el interior de los bloques de bentonita se ha colocado el instrumental que permite una toma de datos continua (Figura 17). El calentamiento y la hidratación del ensayo comenzaron en febrero de 1997 y han continuado ininterrumpidamente hasta la actualidad. Resultados del monitoreo del mismo se recogen por ejemplo en ENRESA (2006) y Martín *et al.* (2014).

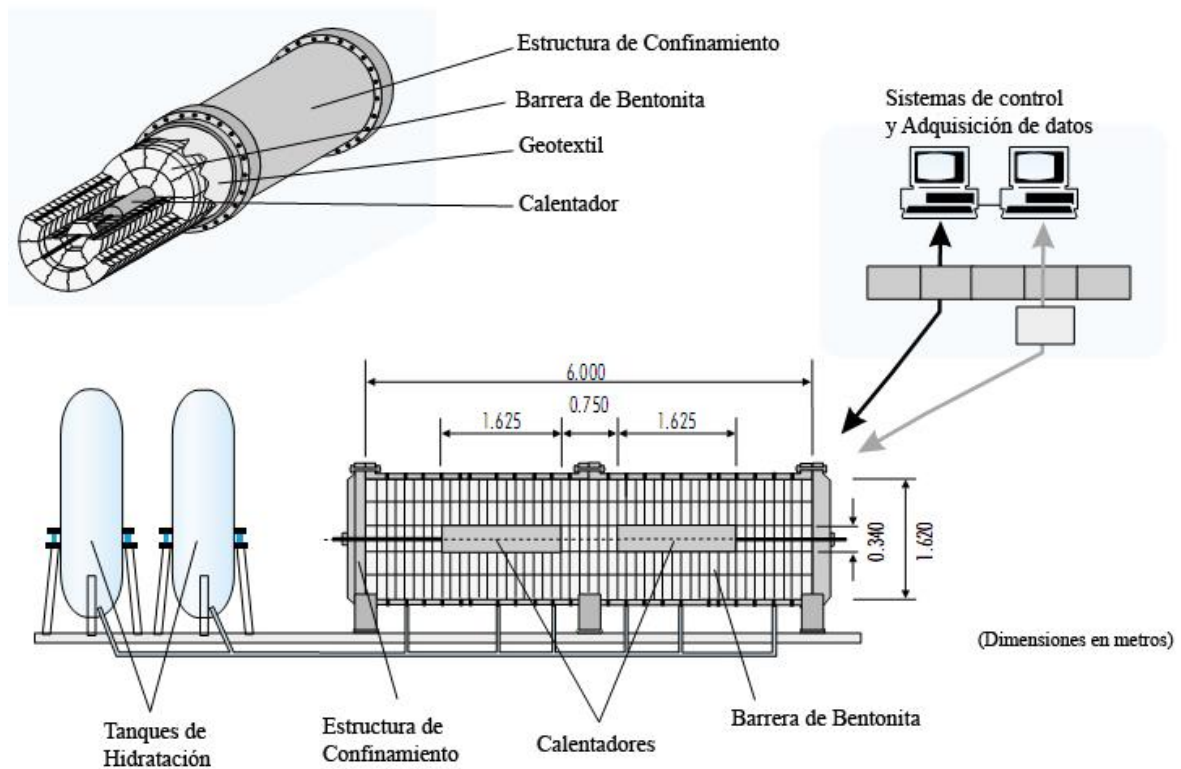


Figura 17.- Esquema de la maqueta FEBEX de CIEMAT (fuente: ENRESA (2006))

Por último, los trabajos de laboratorio en el marco de estos proyectos se llevaron a cabo por diversas instituciones (CIEMAT, AITEMIN, UPC-DIT, UPM, CSIC-ZAIDIN, etc.) y aportaron resultados de ensayos a mediana y pequeña escala para la caracterización termo-hidro-mecánica y termo-hidro-geoquímica del material de barrera de ingeniería.

El principal énfasis dentro del proyecto NF-PRO, continuación de los proyectos FEBEX, se puso en el estudio de los procesos que afectan al campo próximo del material almacenado, es decir, a la barrera de ingeniería que se prevé en este tipo de almacenamiento.

Las arcillas empleadas en los estudios como material sellante en el contexto del NF-PRO fueron la bentonita MX-80 y la bentonita FEBEX. La bentonita MX-80 es a su vez el material de referencia en otros modelos de AGP, como los desarrollados en Finlandia, Francia, Suiza, Suecia, etc., mientras que la bentonita FEBEX fue seleccionada para su uso como barrera ingenieril en el concepto de AGP español.

### 2.5.2 Proyecto Temperature Buffer Test (TBT)

Al igual que en el caso de los proyectos FEBEX y NF-PRO, el proyecto TBT estudió la validez científico-técnica de los distintos componentes el conforman el concepto de AGP.

El proyecto TBT fue implementado por la agencia de gestión de residuos francesa Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA) y la sueca Svensk Kärnbränslehantering AB (SKB) y contó con la participación de otros organismos tales como la Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), el Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería (CIMNE) y el CIEMAT. Los estudios principales se llevaron a cabo en el laboratorio subterráneo de Äspö (Suecia), mientras que en los laboratorios de CEA y del CIEMAT se desarrollaron parte de los ensayos de laboratorio THM-Q. Por otro lado, el CIMNE fue uno de los encargados de modelizar los datos recogidos. La participación del CIEMAT en el proyecto TBT se financió a través del acuerdo específico de colaboración CIEMAT/CIMNE 04/113. El principal objetivo de este proyecto fue observar, comprender y modelizar el comportamiento de la barrera de ingeniería en un AGP.

El laboratorio de Äspö (Äspö Hard Rock Laboratory), localizado en Oskarshamn (Suecia), es una instalación de investigación excavada en un macizo rocoso. En él se llevó a cabo un ensayo in situ, que trató de aproximarse a las condiciones termo-hidráulicas que afectan a la barrera de ingeniería en un almacenamiento real. El ensayo consistió en un pozo vertical de 8 m de profundidad y 1,8 m de diámetro, realizado en roca granítica a una profundidad de 460 m (Figura 18). En su interior, dos calentadores eléctricos de 3 m de largo y 0,6 m de diámetro, a una temperatura en torno a los 140 °C simulaban la temperatura generada por el residuo en los contenedores. Mientras que el calentador inferior estaba rodeado por bloques de bentonita MX-80 en forma de anillos de 0,6 m de espesor, el superior estaba rodeado por un anillo de arena de 0,2 m de espesor y alrededor de éste los bloques de bentonita MX-80 con



un espesor de 0,4 m. La finalidad del anillo de arena era reducir el efecto de la temperatura en la bentonita. En el espacio entre la bentonita y la roca encajante se ubicó un material formado por arena con la finalidad de controlar la presión de agua que se aplicaba a la bentonita (Sandén *et al.*, 2007).

Este ensayo constó también de una serie de sensores con el fin de monitorizar durante el desarrollo del ensayo la temperatura, humedad relativa, presión total y presión de poro en diferentes secciones a lo largo de la barrera de bentonita. La temperatura también fue medida en la roca encajante, así como en la superficie del propio calentador. Por otro lado, la entrada de agua y la presión de esta se midieron en el anillo exterior de arena. Por último, se monitorizaron las fuerzas y desplazamientos que sufre el cierre superior del pozo excavado.

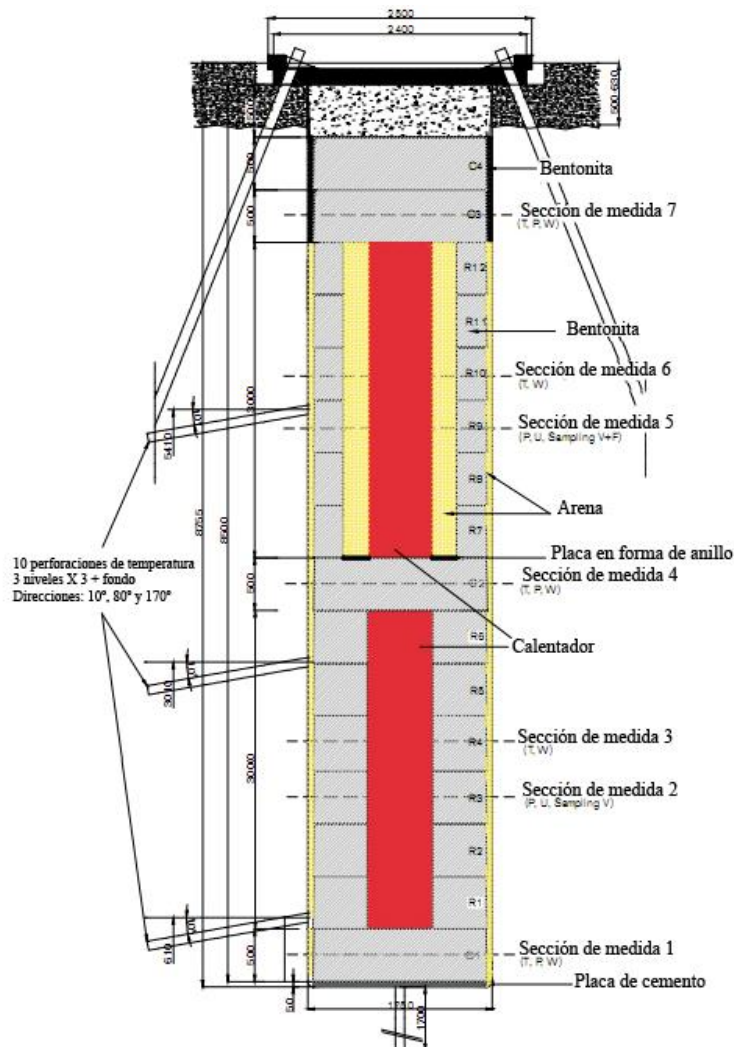


Figura 18.- Esquema del ensayo TBT en el laboratorio subterráneo de Äspö (Fuente: SKB (2008))

Los bloques de bentonita se fabricaron con una humedad superior a la higroscópica mediante adición de agua desionizada a la arcilla en polvo, hasta conseguir una humedad de 17,5 %. Con esto se redujo el tiempo necesario para alcanzar o aproximarse a la saturación de los bloques de bentonita durante el ensayo. Las densidades secas con las que se realizaron los bloques fueron de 1,69 y 1,79 g/cm<sup>3</sup> (Hökmark y Fälth, 2003).

El calentamiento y monitorización del ensayo realizado en el laboratorio de Äspö se puso en marcha en abril de 2003 y se detuvo en agosto de 2009, tras lo cual comenzaron las fases de desmantelamiento y muestreo. Resultados de la monitorización del ensayo pueden encontrarse por ejemplo en Goudarzi *et al.* (2008).

Los ensayos de laboratorio THM realizados por el CIEMAT y la CEA son recogidos en diversos documentos (Gatabin y Guillot, 2006; Villar *et al.*, 2006b; Villar y Gómez-Espina, 2007; etc.). Por otro lado, resultados de la modelización numérica desarrollada durante este proyecto se recoge en numerosas publicaciones (Ledesma *et al.*, 2006; Ledesma y Jacinto, 2007; Hökmark *et al.*, 2007; Åkesson, 2006; Åkesson, 2012; etc.).

En el mismo laboratorio de Äspö (Äspö Hard Rock Laboratory) donde se llevó a cabo el ensayo a escala real TBT, se han realizado una serie de ensayos in situ de características similares. Dentro del proyecto Alternative Buffer Material (ABM), en 2006 se puso en marcha un experimento que incluyó tres galerías excavadas en la roca granítica de Äspö, cada una de las cuales consta un calentador central rodeado de la barrera de arcilla. Para estos ensayos se seleccionaron once arcillas diferentes, algunas de ellas mezclada con cuarzo, entre las cuales están las bentonitas MX-80 y FEBEX. Cada uno de los ensayos del proyecto (ABM1, ABM2 y ABM3) se realizaron con el principal objetivo de caracterizar las propiedades hidromecánicas, mineralogía y composición química de la arcillas empleadas (Svensson *et al.*, 2011), y se desmontaron tras diferentes tiempos de operación. De forma similar, el proyecto Canister Retrieval Test (CRT) fue realizado empleando como material arcilloso la bentonita MX-80 en forma de bloques compactados y pellets (Thorsager *et al.*, 2002). En este caso los calentadores tenían una temperatura en superficie de 100 °C y la duración total del experimento fue de 5 años.

### 2.5.3 Otros estudios de laboratorio

Aunque se trata de un campo que aún requiere de gran desarrollo, existen valiosos trabajos en lo concerniente al comportamiento termo-hidro-mecánico y químico de las bentonitas desarrollados en el ámbito de estudio del AGP.

Estudios realizados por Villar *et al.* (2016b); Villar *et al.* (2018b); Kumpulainen *et al.* (2016); Kristensson y Börgesson (2015); etc., señalan que una barrera de base arcillosa sometida a las condiciones de un AGP sufrirá una redistribución de la humedad causando la aparición de un gradiente de humedad y de densidad seca. Estas variaciones en la densidad y humedad inciden en las propiedades hidromecánicas (Villar *et al.*, 2018a) y en la conductividad térmica (Lee *et al.*, 2016). Una de las finalidades de la barrera de ingeniería es la disipación del calor generado por el residuo radiactivo. Algunos autores, como Bai y Kim (2017); Kaufhold y Dohrmann (2016); etc. sugieren la mezcla de bentonita con distintas cantidades de cuarzo u otros materiales con el fin de aumentar la conductividad. Además, los cambios en las condiciones de humedad y temperatura en la bentonita compactada causan una modificación en su microestructura, como sugieren diversos autores como Ferrari *et al.* (2018); Seiphoori (2014); Villar (2001); Delage (2018).

Algunos trabajos abordan el estudio del efecto de la temperatura en la capacidad de hinchamiento y en la presión de hinchamiento. Por ejemplo, Pusch *et al.* (1990) determinaron que el incremento de la temperatura afecta a dos factores concernientes al hinchamiento en la bentonita. Por un lado, el aumento de la temperatura produce una reducción en la fuerza de hidratación en la superficie de las partículas. Por otro lado, la temperatura aumenta la presión osmótica. Según esto, dependiendo de cuál de los dos mecanismos prime en la bentonita, el hinchamiento de ésta se verá favorecido por el incremento de la temperatura o disminuirá con el mismo.

Villar y Lloret (2004) y Romero *et al.* (2005), en trabajos desarrollados con la bentonita FEBEX, establecen que el incremento en la temperatura (hasta valores en torno a los establecidos en el concepto de AGP) produce una disminución de la capacidad de hinchamiento del material. Según estos autores, el aumento de la temperatura provoca la salida de agua de alta densidad de la porosidad de menor tamaño, pasando a formar parte del agua libre con una menor densidad y ocupando un mayor volumen. El mismo efecto es observado en la presión de hinchamiento de la bentonita FEBEX, donde el incremento de la temperatura reduce su valor. Pusch y Karnland (1996) analizaron la presión de hinchamiento en una bentonita cálcica y otra sódica. Para la primera, los resultados muestran una disminución de la presión de hinchamiento con la temperatura, mientras que para la sódica la presión aumenta con la temperatura. Esto indicaría que en las bentonitas cálcicas predomina el mecanismo por el cual la reducción de las fuerzas de hidratación con la temperatura causa que disminuya la capacidad de hinchamiento, mientras que en las sódicas es predominante el factor de la

presión osmótica, que aumenta con la temperatura. Resultados contrarios a estos han sido reportados por Cho *et al.* (2000), según los cuales, para una bentonita cálcica el incremento en la temperatura aumenta la presión de hinchamiento del material.

Arifin (2008), en ensayos llevados a cabo con mezcla de bentonita cálcica y arena, determinó que el incremento de la temperatura reduce la presión de hinchamiento, así como la capacidad de hinchamiento y que estos procesos son únicamente debidos a la porción arcillosa de la mezcla. Lingnau *et al.* (1996) también observan para materiales mezcla de bentonita y arena una disminución en la presión de hinchamiento con el incremento de la temperatura. Iguales resultados fueron obtenidos por Vašíček (2008) para mezclas con un 85 % de bentonita, 10 % de arena y 5 % de grafito.

El incremento de la temperatura afecta a la conductividad hidráulica en estos materiales, aumentando el valor de ésta. Esto es debido a que el incremento de la temperatura disminuye la viscosidad del agua, con lo que su movilidad es mayor. Trabajos en este campo con la bentonita compactada son, por ejemplo, los publicados por Romero (1999); Cho *et al.* (1999); Ye *et al.* (2014); etc.

Los resultados obtenidos para el efecto de la temperatura en la succión por diversos autores en distintos tipos de bentonita indican una disminución de la capacidad de retención de agua con el incremento de la temperatura. Por ejemplo, Romero *et al.* (2000) en estudios con la arcilla Boom, Olchitzky (2002) con la bentonita FoCa7, Villar y Lloret (2004) para la bentonita FEBEX, Tang (2005) con la bentonita MX-80, Arifin (2008) en mezclas de bentonita cálcica y arena, Yang *et al.* (2015) en la bentonita Black Hill; etc. Generalmente, se asume que la disminución de la capacidad de retención del agua con la temperatura en muestras arcillosas compactadas es debida a una reducción en la tensión superficial. Romero *et al.* (2000) señalan que esta disminución no es sólo debida al descenso de la tensión superficial, sino también a variaciones texturales en la microfábrica del material compactado, así como a cambios en la química del agua de poro. Trabajos como los de Villar (2001) y Yahia-Aïsa *et al.* (2001), apuntan a que las curvas de retención de agua de la bentonita compactada son independientes de densidad seca de la misma, salvo para valores de succión bajos.

Respecto a los procesos de disolución de la esmectita con la temperatura y la hidratación, Ye *et al.* (2016) han determinado que la disolución de la montmorillonita aumenta con el incremento de la temperatura, causando la liberación de  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , pudiendo dar lugar a procesos de caolinitización dependiendo de la química del agua. Según Kaufhold y Dohrmann

(2016), además de erosión mecánica en la bentonita compactada causada por la infiltración de agua, existe un mecanismo de disolución coloidal por efecto del agua.

Algunos trabajos en ensayos termo-hidráulicos, como los de Kumpulainen *et al.* (2016) y Kristensson y Börgesson (2015), apuntan a las interacciones existentes entre los procesos de disolución/precipitación de fases minerales, la composición del agua de poro y los cationes intercambiables. Estos últimos se equilibrarían rápidamente con el agua de poro (Kaufhold y Dohrmann, 2016). Reportes como los de Valter y Plötze (2013); Fernández *et al.* (2018); etc. registran una tendencia a la disminución del valor de la capacidad de intercambio catiónico con el incremento de la temperatura, mientras que la principal tendencia de intercambio catiónico es la entrada de  $\text{Ca}^{2+}$  en la interlámina compensado por la salida de  $\text{Na}^+$  (Svensson *et al.*, 2011).

Pusch *et al.* (2010), a partir de ensayos realizados en la bentonita MX-80, observaron que la carga de la interlámina de la montmorillonita disminuyó debido a la sustitución de  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en la capa octaédrica tras el tratamiento térmico. Análisis mineralógicos de las muestras tomadas después del desmantelamiento del ensayo in situ TBT realizado en el laboratorio subterráneo de Äspö no mostraron cambios en la composición de la esmectita, aunque sí se observó un aumento del  $\text{Ca}^{2+}$  como catión intercambiable (Åkesson, 2012). Esta transformación de montmorillonita sódica a cálcica ya fue apuntada previamente por Montes-H *et al.* (2005). Los ensayos realizados en la bentonita FEBEX, sometiendo a esta a un proceso termo-hidráulico durante 7,6 años tampoco mostraron alteraciones significativas en la montmorillonita (Fernández y Villar, 2010).

El fenómeno de la illitización como resultado de la hidratación y/o el incremento de la temperatura da como resultado una disminución del porcentaje de esmectita que a su vez causa una pérdida en la capacidad de hinchamiento (Wersin *et al.*, 2007), y ha sido observado en numerosos estudios en análogos naturales (Cuadros, 2006; Casciello *et al.*, 2011; etc.). La presencia de  $\text{K}^+$  en el agua de poro también juega un papel muy importante en el proceso de illitización (Pusch y Karnland, 1996 y Wersin *et al.*, 2007). En el caso de un AGP, dicha presencia estará condicionada por el contenido en  $\text{K}^+$  en el agua procedente del macizo rocoso, así como por procesos de disolución que puedan darse entre las fases minerales presentes en la bentonita y al intercambio catiónico. En cualquier caso, el modo en el que migran los solutos a través de la porosidad de la bentonita va a depender del estado de saturación de la misma. El efecto de la migración de los solutos en bentonitas compactadas en las condiciones de un AGP se ha investigado en experimentos de laboratorio (Martin *et al.*, 2000); Sánchez *et al.*

2008; Fernández y Villar, 2010; Suzuki *et al.*, 2004). Para bentonitas subsaturadas, la movilización de los solutos se da principalmente por advección, mientras que cuando el material está saturado, el movimiento de éstos se da por difusión. Según Idiart y Pękala (2016), los procesos de difusión dentro de las bentonitas todavía está bajo discusión.



### 3 MATERIAL

Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, el presente trabajo se ha realizado en base a los estudios experimentales sobre un material arcilloso conocido como bentonita y que se define como una roca formada principalmente por minerales del grupo de la esmectita (Grim y Guven, 1978).

Los tipos de bentonita empleados en este estudio han sido la denominada bentonita FEBEX y la conocida como bentonita MX-80. Estos dos tipos de bentonita son los propuestos para formar parte de la barrera de ingeniería en conceptos de AGP como el español y el desarrollado en Suecia por SKB, siendo considerados también como material de referencia por otros países.

La bentonita FEBEX fue seleccionada por ENRESA como material de referencia para la barrera de ingeniería en el concepto de AGP español tras una serie de estudios de las propiedades de diversas bentonitas localizadas en yacimientos españoles. Los estudios realizados corrieron a cargo, entre otros, del CIEMAT, Consejo Superior de Investigaciones Científicas -Zaidín, Universidad Autónoma de Madrid (UAM), etc., consistiendo dichos estudios principalmente en la caracterización mineralógica, física y geoquímica de las distintas bentonitas valoradas. Finalmente, el yacimiento seleccionado para la extracción de la bentonita se ubicó en la provincia de Almería. Los estudios correspondientes a esta fase de selección se encuentran recopilados en Villar *et al.* (2006a). Por otro lado, la bentonita MX-80 es una bentonita comercial y ampliamente conocida y estudiada en el ámbito internacional del AGP. Esta arcilla procede del estado de Wyoming, en Estados Unidos.

Con la finalidad de poder comparar los resultados obtenidos en este trabajo con la bibliografía existente respecto a los materiales empleados, cabe señalar que mientras que la bentonita FEBEX empleada en los ensayos recogidos en esta tesis corresponde a un lote único y muy homogéneo, la bentonita MX-80 utilizada pertenece a lotes distintos, siendo esta bentonita un material producido comercialmente a gran escala y que se lleva extrayendo durante muchos años, por lo que presenta una mayor variabilidad dependiendo de los lotes estudiados.



### 3.1 Bentonita FEBEX

En el año 1987, ENRESA inició el estudio de diversos yacimientos en España para la obtención de un material bentonítico con la finalidad de emplearlo como relleno y sellado en depósitos de RRAA en AGPs. Tras una primera etapa se seleccionaron dos yacimientos para su estudio en detalle, uno localizado en el Cabo de Gata (Almería) y el otro en la provincia de Toledo. Los resultados obtenidos en ambos materiales son recogidos por Astudillo *et al.* (1993). Finalmente, se escogió la bentonita de Cabo de Gata debido, entre otras características, a su alto contenido en esmectita y sus óptimas propiedades para la compactación (ENRESA, 1998). Esta bentonita fue posteriormente denominada FEBEX, acrónimo procedente de “Full-Scale Engineered Barrier Experiment”, proyecto de investigación en el cual se utilizó.

La bentonita FEBEX, explotada entonces por Minas de Gádor S.A, procede de un único acopio del yacimiento de Cortijo de Archidona, situado en el extremo sureste de la Serrata de Níjar, asociado a la región volcánica del Cabo de Gata, localizado en la provincia de Almería, España. La cartografía geológica de esta zona se puede consultar en la hoja MAGNA 1046 a escala 1:50000, correspondiente a la hoja de Carboneras (IGME, 1983b). En la Figura 19 se muestra una sección de éste con la ubicación aproximada del yacimiento.

Como material de sellado de referencia en el concepto de AGP español, esta bentonita ha sido objeto de estudio durante numerosos años en el ámbito de diversos proyectos internacionales, como los proyectos FEBEX y FEBEX II y el proyecto NF-PRO.



### 3.1.1 Contexto geológico regional

La región volcánica de Cabo de Gata forma parte de un conjunto volcánico que se extiende desde el sureste de las provincias de Murcia y Almería hasta el Norte de África, ocupando extensiones de territorio sumergido bajo el mar de Alborán. Esta región volcánica actualmente es una zona de bajo relieve con una elevación máxima de 500 msnm que se extiende unos 60 km a lo largo de la costa con una dirección Noreste-Suroeste y unos 10 km de ancho, estando comprendida entre las localidades de Cabo de Gata y Carboneras. Corresponde a la parte sureste de la cuenca Almería-Níjar, una cuenca intramontañosa neógena perteneciente al orógeno Bético-Rif, la cual queda dominada por la falla de Carboneras (Figura 20), una estructura de desgarre senestral (Braga y Martín, 2003; Pedrera *et al.*, 2006). El orógeno Bético-Rif es un cinturón orogénico arqueado cuya rama norte se desarrolla en el sureste de España y su rama sur que se extiende en el norte de África. A su vez está dividido en áreas internas y externas (Comas *et al.*, 1999). La cartografía geológica de esta región volcánica se encuentra incluida en las hojas MAGNA a escala 1:50000 números 1045 (hoja de “Almería”), 1046 (hoja de “Carboneras”), 1059 (hoja de “el Cabo de Gata”) y 1060 (hoja de “el Pozo de los Frailes”) del Instituto Geológico y Minero de España (IGME, 1983a, 1983b, 1983c, 1983d).

El origen de la región volcánica de Cabo de Gata tuvo lugar durante el Neógeno, periodo en el cual los materiales volcánicos se depositan sobre un zócalo de rocas mesozoicas sedimentarias pertenecientes a la zona Bética. Respecto al origen del magmatismo, numerosos trabajos coinciden en que los magmas se generaron por fusión parcial relacionada con la subducción de una cuña del manto previamente metasomatizado y enriquecido en potasio (Cifelli *et al.*, 2008; Duggen *et al.*, 2008; Conticelli *et al.*, 2009). A su vez, el vulcanismo asociado a estos procesos de subducción en el Mediterráneo occidental coincidiría con etapas extensivas que favorecerían los eventos extrusivos.



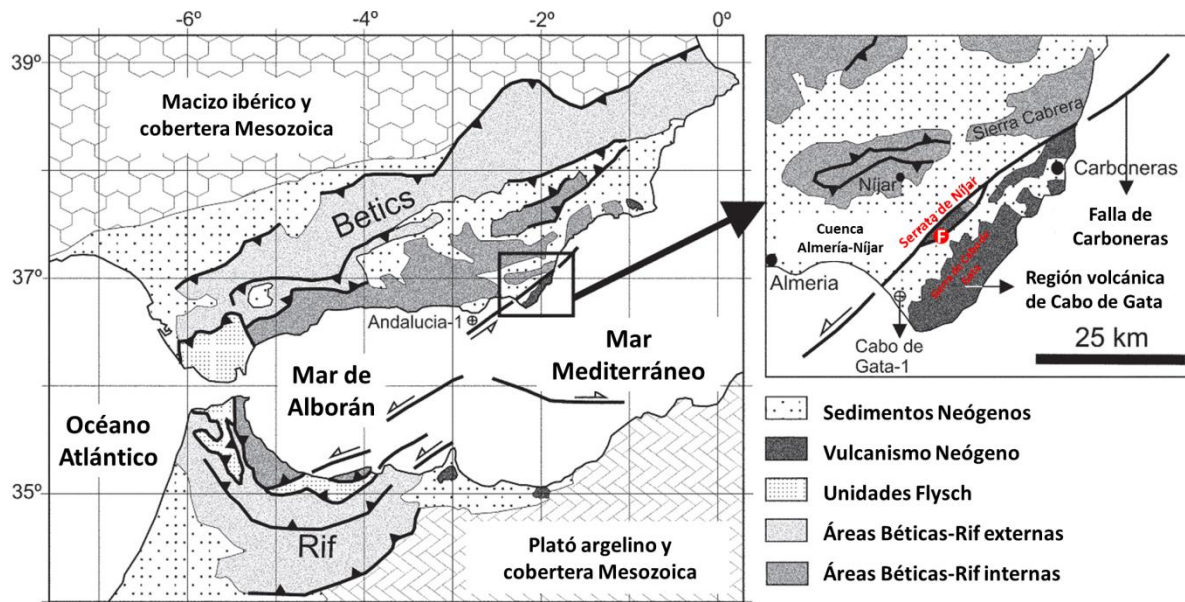


Figura 20.- Esquema geológico de la región volcánica de Cabo de Gata y ubicación del yacimiento dentro de la misma (F).  
(Modificado de Soriano *et al.* (2014))

Algunos de los autores que han definido la rocas volcánicas de la región y los procesos que han tenido lugar han sido Fuster *et al.* (1965); Sánchez Cela (1968); López Ruiz y Rodríguez Badiola (1980); Armstrong *et al.* (1980); Bordet (1985); Rehault *et al.* (1985); Doblas y Oyarzun (1989); Cunningham *et al.* (1990); Rytuba *et al.* (1990); Fernández-Soler (1992); Delgado Huertas *et al.* (1994); Arribas *et al.* (1995); Caballero *et al.* (2005); Mattei *et al.* (2014); Soriano *et al.* (2014); Soriano *et al.* (2016); etc. El vulcanismo en la región de Cabo de Gata es de tipo calco-alcalino, con composiciones que van de andesíticas a riolíticas. Las litofacies volcánicas cubren un amplio espectro que va de facies submarinas a subaéreas y reflejan una actividad volcánica predominantemente efusiva, intercalada con menores erupciones explosivas de pequeño volumen debido a la interacción del magma con el agua marina y a explosiones de domos a causa de la baja viscosidad de los magmas ácidos. En relación con esta actividad volcánica se desarrollaron sistemas hidrotermales que propiciaron la alteración de grandes volúmenes de roca y dieron lugar a mineralizaciones metálicas. Los materiales predominantes en esta etapa volcánica son andesitas-dacitas anfibólicas, dacitas-riolitas y andesitas basálticas piroxénicas.

### 3.1.2 Geología de la Serrata de Níjar y formación del yacimiento de bentonitas

Dentro de la región volcánica de Cabo de Gata, que se extiende a lo largo de la costa entre las localidades de Cabo de Gata y Carboneras, se distinguen dos unidades, la Sierra de Cabo de

Gata y la Serrata de Níjar (Figura 20), siendo esta segunda en la que se encuentra el yacimiento de bentonita FEBEX.

La Serrata de Níjar muestra un complejo volcánico que aflora gracias a los procesos tectónicos originados durante el Plioceno Superior. Estos procesos propiciaron la formación de un horst asociado a la falla de Carboneras, desarrollado en dirección aproximada N45°E (Figura 20). Los materiales volcánicos aparecen depositados directamente sobre los materiales sedimentarios de la zona Bética. En este sector de la Serrata de Níjar, los materiales de la zona Bética que afloran corresponden a rocas del complejo Alpujárride, conformado por cuarcitas y filitas de edad Pérmico y Triásico Inferior, y calizas, dolomías y calcoesquistos del Triásico Medio y Superior. También afloran formaciones del complejo Maláguide, compuestas por lutitas, areniscas y cuarcitas del Pérmico y Triásico, y calizas de edad jurásica. El resto de materiales de la zona conforman la cobertera sedimentaria más reciente, con una edad comprendida entre el Mioceno Superior y el Cuaternario.

El vulcanismo calco-alkalino de este sector tuvo lugar en condiciones marinas someras (Fernández-Soler, 1992). Los procesos de regresión-transgresión expusieron a las rocas volcánicas a la acción tanto de aguas marinas como meteóricas, así como al efecto de los fluidos hidrotermales propios de la actividad volcánica. Esto causó la alteración de rocas volcánicas ácidas, de tipo dacítico y riolítico, dando lugar a la formación de los materiales bentoníticos. Existe una clara relación entre la presencia de fracturas y el área de bentonitización, lo que indica que la intensa fracturación que presenta esta zona facilitó el paso de los fluidos que finalmente alteraron la mineralogía de la roca original.

Reyes *et al.* (1977) sugieren que la esmectita se formó a partir de la alteración de la plagioclasa por fluidos hidrotermales compuestos por Na-Cl-SO<sub>4</sub>. Por otro lado, Caballero *et al.* (1985) consideran que los fluidos que produjeron la alteración en los materiales volcánicos poseían un pH neutro o ligeramente ácido. Leone *et al.* (1983), mediante estudios isotópicos, determinan que la temperatura a la que se formaron las arcillas en la Serrata de Níjar estuvo en torno a los 40 °C y fue debida a fluidos de origen meteórico. Para Delgado Huertas (1993), la formación de las bentonitas se produce por la alteración del vidrio volcánico de rocas intensamente brechificadas, debido a la acción de soluciones hidrotermales que circulan por estos materiales, las cuales evolucionaron hasta alcanzar valores de temperatura ambiente. Los factores que han influido en la composición de las esmectitas han sido, la composición de la roca original, el grado de alteración que han alcanzado, la composición química del fluido hidrotermal y su temperatura (Linares, 1985; Caballero *et al.*, 1985).

### 3.1.3 Propiedades de la bentonita FEBEX

Como ya se ha mencionado anteriormente, se han realizado numerosos estudios de caracterización sobre la bentonita FEBEX. Una descripción profunda de las características de esta bentonita se puede encontrar en las publicaciones de ENRESA (1998, 2000, 2006); Villar (2001, 2002); Lloret *et al.* (2002); Fernández (2003); Lloret *et al.* (2004); Fernández *et al.* (2004) y Villar *et al.* (2006a). En este apartado se indican algunas de sus principales características mineralógicas, geoquímicas, y otras propiedades físicas de interés. A priori se puede plantear que dentro de un mismo yacimiento de bentonita puedan existir importantes heterogeneidades en sus características en función de la zona de extracción del material. En este caso la bentonita FEBEX correspondió a un único lote extraído de la cantera de la Serrata de Níjar y homogeneizado para el proyecto FEBEX, por lo que el material resultó ser muy homogéneo, dando valores para las diferentes determinaciones con pequeñas desviaciones estándar.

Tras la extracción de la bentonita en cantera, ésta pasó por una planta de procesado donde se disgregó, se homogenizó y se cribó. La bentonita llegó al laboratorio para su uso con un tamaño de partícula inferior a 5 mm, con más de un 85% de los granos con tamaños inferiores a 74  $\mu\text{m}$ . La humedad higroscópica de este material en el laboratorio, en el que se encontraba a una temperatura de  $21 \pm 3$  °C y humedad relativa de  $50 \pm 10$  %, es de  $13,7 \pm 1,3$  %. Comúnmente, los ensayos de laboratorio requieren la compactación de la muestra (Figura 21), para ello se utilizaron moldes adecuados a la forma necesaria en cada caso, así como una prensa.



Figura 21.- Aspecto de la bentonita FEBEX molida y tras su compactación en probeta

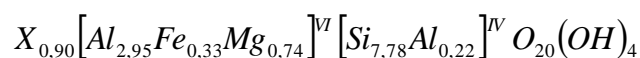
Mineralógicamente se trata de una bentonita con una gran pureza en esmectita, ya que su contenido en este grupo de filosilicatos es superior al  $92\pm 3\%$ . El tipo de esmectita presente es dioctaédrica y ha sido definida como un interestratificado montmorillonita-illita (I/S), donde las capas de illita conforman un 10-15% del total ENRESA (2006). Otros minerales accesorios en la bentonita, identificados mediante difracción de rayos X, son cuarzo ( $2\pm 1\%$ ), plagioclasa ( $2\pm 1\%$ ), feldespato potásico, calcita y ópalo-CT (cristobalita-tridimita,  $2\pm 1\%$ ). Además, mediante microscopía electrónica de barrido se identificaron trazas de sericita, biotita, augita, hiperstena, hornblenda, pirita, ilmenita, rutilo, magnetita, apatito, xenotima y monacita. En conjunto estas fases componen una proporción inferior al 1 % en peso del contenido total y han perdurado sin alteración procedentes de la roca volcánica original. Por último, la presencia de sulfatos, halita y carbono orgánico también han sido identificados en proporciones muy bajas.

Una de las principales características geoquímicas de la bentonita FEBEX es la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  como cationes de cambio mayoritarios ( $35\text{--}42$  meq/100g y  $31\text{--}32$  meq/100g, respectivamente). Otros cationes intercambiables presentes son el  $\text{Na}^+$  ( $24\text{--}27$  meq/100g) y  $\text{K}^+$  ( $2\text{--}3$  meq/100g). Esta bentonita posee una capacidad de intercambio catiónico de  $102\pm 4$  meq/100g. Los análisis químicos de la muestra total se exponen en la Tabla 3.

Tabla 3.- Composición química de la muestra total (en % en peso) (Villar, 2001)

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ total	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
$58,7\pm 1,9$	$18,0\pm 0,7$	$3,1\pm 0,1$	$4,2\pm 0,1$	$0,04\pm 0,00$	$1,8\pm 0,1$	$1,3\pm 0,1$	$1,1\pm 0,1$
$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{O}^-$	$\text{H}_2\text{O}^+$	$\text{CO}_2$ org	$\text{CO}_2$ min	$\text{SO}_2$ total	$\text{F}^-$
$0,2\pm 0,0$	$0,02\pm 0,00$	$6,6\pm 2,5$	$6,4\pm 0,3$	$0,4\pm 0,0$	$0,3\pm 0,1$	$0,2\pm 0,1$	$0,2\pm 0,0$

Una aproximación a la fórmula estructural de la montmorillonita presente en la bentonita FEBEX según Fernández *et al.* (2004) queda definida de la siguiente manera:



Fórmula 1

Siendo X los cationes presentes en la interlámina en sus respectivas proporciones ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  y  $K^+$ ).

Las sales solubles mayoritarias en la bentonita FEBEX corresponden a cloruros y sulfatos (Tabla 4). Las determinaciones se han realizado sobre extractos acuosos con una relación bentonita:agua de 1:4, obteniéndose un valor de 8,73 para el pH. La conductividad eléctrica de la disolución obtenida es de  $\sim 1135 \mu S/cm$  y la fuerza iónica de la misma de  $\sim 0,01 M$ .

Tabla 4.- Sales solubles en la bentonita FEBEX (Fernández, 2003). En mg/L

$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^-$	$Na^+$	$K^+$
150	201	154	246	6,1
$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Fe^{3+}$	$SiO_2$
2,9	4,3	0,1	0,2	19

Respecto a las propiedades físicas de interés, destaca su elevado límite líquido, que alcanza un valor del  $102 \pm 4 \%$  siendo el límite plástico del  $53 \pm 3 \%$ . Por tanto, su índice de plasticidad es del  $49 \pm 4 \%$ . El peso específico de las partículas sólidas determinado mediante picnómetro es de  $2,70 \pm 0,04 g/cm^3$  (ENRESA, 1998).

Según estos datos, el valor de la actividad de la arcilla ( $a_c$ ) calculado según la Ecuación 4 será de 0,53.

$$a_c = \frac{I_p}{S_c}$$

Ecuación 4

Donde  $I_p$  es el índice de plasticidad y  $S_c$  es el contenido en esmectita.

La determinación de la superficie específica total de la bentonita FEBEX, según el método de la higroscopicidad de Keeling (1961), da un valor de ésta de  $725 \pm 47 m^2/g$  (ENRESA, 2006),



mientras que el resultado obtenido para la superficie específica externa mediante el método BET (Webb y Orr, 1997) es de  $61 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$  (Martín Barca, 2002).

El análisis del tamaño de partículas, obtenido mediante separación de las mismas por tamizado y decantación, indica que el máximo diámetro de estas es de 5 mm y que el  $67 \pm 3 \%$  de ellas son de un tamaño inferior a  $2 \mu\text{m}$ . Por otro lado, análisis de intrusión de mercurio en muestras compactadas con una densidad seca de  $1,70 \text{ g/cm}^3$ , muestran que los poros con un tamaño menor de  $0,006 \mu\text{m}$  representan el 73-78 % del volumen de poros total de la muestra. Con valores de densidad próximos a este se observa una distribución de tamaños de poro bimodal correspondiente a macro y mesoporos (Gutiérrez-Rodrigo, 2018).

Otra propiedad bien estudiada es la capacidad de hinchamiento de la bentonita, que depende de la humedad y densidad seca inicial, así como de la carga que se le aplique durante el proceso de saturación. A partir de ensayos de saturación en edómetro realizados bajo diferentes cargas verticales con muestras de diferente densidad seca y humedad inicial, las cuales fueron saturadas con agua desionizada, se ha obtenido la siguiente ecuación empírica (Villar y Lloret, 2008), que relaciona deformación por hinchamiento ( $\varepsilon$ , %), densidad seca inicial ( $\rho_d$ ,  $\text{g/cm}^3$ ), humedad inicial ( $w$ , %) y presión vertical ( $\sigma$ , MPa) para esta bentonita:

$$\varepsilon = [(-12,12 \cdot \ln \rho_d + 1,89) \cdot \ln \sigma + (36,81 \cdot \rho_d - 53,59)] \cdot \ln w + (38,27 \cdot \ln \rho_d - 1,25) \cdot \ln \sigma + (-149,05 \cdot \rho_d + 211,42)$$

Ecuación 5

Por otro lado, la presión de hinchamiento ( $P_s$ , MPa) en muestras FEBEX con distintas densidades secas, se ha determinado compactando las mismas con su contenido higroscópico en agua y saturándolas con agua desionizada en edómetros que impiden su deformación a la par que los sensores miden la presión generada. A partir de estos datos se ha obtenido la siguiente ecuación empírica:

$$\ln P_s = 6,77 \cdot \rho_d - 9,07$$

Ecuación 6

Según Villar y Lloret (2008), la influencia del contenido inicial de agua en la bentonita compactada sobre la presión de hinchamiento final es insignificante.

La permeabilidad de la bentonita FEBEX compactada y saturada también ha sido caracterizada para diferentes densidades secas. El valor de dicha permeabilidad ( $k_w$ , m/s) al agua desionizada en condiciones de temperatura de laboratorio, presenta una relación exponencial con la densidad seca ( $\rho_d$ , g/cm<sup>3</sup>), pudiendo diferenciarse entre dos intervalos de densidad según los resultados empíricos obtenidos por Villar (2002):

Para densidades por debajo de 1,47 g/cm<sup>3</sup>       $\log k_w = -6,00 \cdot \rho_d - 4,09$

Ecuación 7

Para densidades superiores a 1,47 g/cm<sup>3</sup>       $\log k_w = -2,96 \cdot \rho_d - 8,57$

Ecuación 8

## 3.2 Bentonita MX-80

Esta bentonita es un material procedente de Wyoming y comercializado por American Colloid Co., siendo suministrado en forma de polvo homoionizado en sodio (Madsen, 1998). Esta bentonita ha sido seleccionada como material de relleno y sellado en conceptos de AGPs como el sueco, finlandés, alemán, francés, etc.

Este material fue propuesto inicialmente por SKB hace más de 40 años como uno de los posibles materiales de sellado en el concepto sueco de AGP (Pusch, 1999).

### 3.2.1 Contexto geológico regional

La bentonita MX-80 se extrae en las proximidades de las localidades de Upton y Newcastle, en el Noroeste del estado de Wyoming, Estados Unidos. La cartografía geológica de esta zona se encuentra en las hojas de Sundance y Newcastle, desarrolladas por el Wyoming State Geological Survey (WSGS), a escala 1:100.000 (McLaughlin y Ver Ploeg, 2006; Sutherland, 2007).

Los materiales bentoníticos se localizan en la capa Clay Spur, situada en la parte superior de la formación Mowry y sobre la cual se encuentra la formación Frontier, formando un contacto isócrono que puede ser reconocido en toda la parte central y Noroeste de Wyoming. Estos materiales son Cretácicos, con una edad comprendida entre el Albiense Superior y el Cenomaniense Inferior (Rath, 1986).

La secuencia sedimentaria de la Formación Mowry está formada de muro a techo por lutitas, niveles de carbón, bentonitas y nuevamente lutitas con gradaciones a areniscas y conglomerados (Slaughter y Earley, 1965) (Figura 22). Los sedimentos detríticos tienen su origen en la erosión del cinturón montañoso ubicado entre Idaho, Utah y Nevada, siendo depositados en la zona Sur de la cuenca marina de Mowry. Las bentonitas se forman a partir de la alteración de cenizas volcánicas depositadas en ambientes marinos someros. La mayoría de las bentonitas de Wyoming están formadas por múltiples capas, separadas entre ellas por niveles de pocos centímetros de lutitas y presentan extensiones laterales de cientos de kilómetros cuadrados.

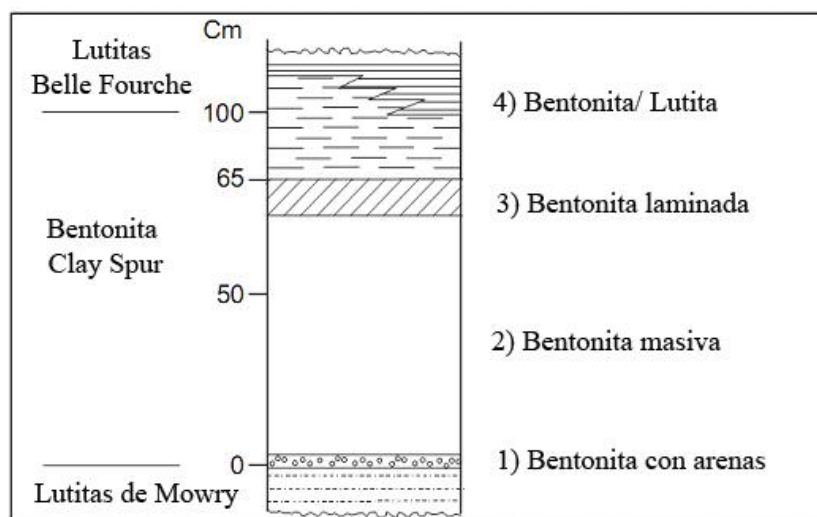


Figura 22.- Columna de la capa Clay Spur. Basado en Elzea y Murray (1990) y extraído de Keto (2000)

La cuenca de Mowry corresponde a la cuenca de antepaís asociada al orógeno de la cordillera Oeste de Norteamérica (Bremer, 2016). Durante el Albiense Superior y el Cenomaniense Inferior el mar de Mowry consistía en una cuenca semi-restringida y poco profunda que se abre por el Norte del continente (Figura 23), como una extensión del océano Boreal. Este mar presenta unas condiciones ambientales parcialmente reductoras y se encuentra químicamente estratificado (Davis, 1970; Byers y Larson, 1979; Leckie *et al.*, 2000).

Según Byers y Larson (1979) tres paleoambientes se han identificado en esa época en la cuenca de Mowry, incrementándose la salinidad y condiciones anaeróbicas hacia el Sureste, pasando de profundidades en torno a los 15 m a los 150 m. La topografía deposicional de la cuenca indica que el mayor espesor de acumulación de sedimentos ocurre en el margen Oeste de la cuenca.

La fuente de cenizas volcánicas está asociada a procesos de vulcanismo de carácter explosivo ocurridos en el Oeste del continente, y que están asociados a la tectónica regional subductiva (Slaughter y Earley, 1965). Los estudios de las bentonitas de Wyoming indican que la mayoría de las cenizas originales varían de composición dacítica a riolita y de traquiandesita a traquítica. Estas cenizas dejaron delgadas y extensas capas continuas en el lecho marino.

La principal fuente de cenizas depositadas en la cuenca procede del transporte por viento, sin embargo, también llegan aportes de material a través de cursos fluviales. Esto se evidencia por las estructuras laminadas, la falta de clasificación, su estratificación y la intercalación con lutitas ricas en materia orgánica (Slaughter y Earley, 1965). La mayoría de las cenizas que dieron lugar a las bentonitas en el Este de la cuenca de Mowry se han depositado en

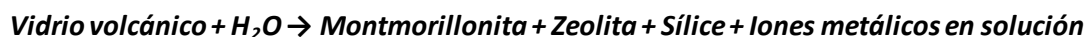
profundidad, mientras que en el lado Oeste se asocian con aguas extensas y poco profundas (Slaughter y Earley, 1965).

La alteración de las cenizas que dan lugar a la bentonita tiene lugar en la propia cuenca durante los procesos sedimentarios. En la mayoría de los casos parecen no haber sufrido una alteración significativa posterior al depósito (Smellie, 2001). La génesis de las bentonitas comienza con la disolución de la fracción más soluble de las cenizas volcánicas depositadas en este ambiente. Esto junto con la disolución de las sales solubles presentes entre las cenizas pudieron haber alterado la química de las aguas (Rath, 1986). Este proceso sería fundamental para la posterior formación de las montmorillonitas por alteración de las partículas más insolubles de ceniza. Elzea y Murray (1990) indican que, bajo las condiciones de la zona Oeste de la cuenca, la formación de las esmectitas por alteración de las cenizas hace que sean ricas en Zn y pobres en Sr y la concentración de Fe en posiciones octaédricas es mayor que la de Mg. En cambio, las esmectitas formadas en ambientes marinos de la zona central y Este de la cuenca de Mowry, están enriquecidas en Sr y son deficitarias en Zn.



Figura 23.- Paleogeografía de Norteamérica durante el Albiense Superior al Cenomaniense Inferior, en la que se representan los límites de la cuenca marina de Mowry. Extraído de *Plint et al. (2009)*

El proceso de hidrólisis de las cenizas volcánicas vendría marcado por la siguiente secuencia (Smellie, 2001):



Smellie (2001) a partir de los datos de Slaughter y Earley (1965), resume el proceso de alteración de las cenizas en los siguientes pasos:

- Extracción de cationes por procesos de disolución de sales.
- Disolución de materiales sílico-alumínicos que conforman las cenizas.
- Alteración de la porción de cenizas no disueltas a montmorillonita y pudiendo darse también alteración a caolinita.
- Precipitación de zeolita y caolinita a partir de los elementos en solución. También puede darse la precipitación de montmorillonita.
- Extracción de la sílice disuelta del sistema y precipitación de parte de ésta.

Las bentonitas quedaron rápidamente aisladas sin verse afectadas por la posterior evolución de la cuenca de Mowry debido a la rápida deposición de materiales detríticos finos que las cubrieron (Cadrin *et al.*, 1996).

### 3.2.2 Propiedades de la bentonita MX-80

Puesto que el yacimiento del que procede este material ha sido extensamente explotado durante décadas, la heterogeneidad del mismo genera cierta variabilidad en los valores obtenidos para las distintas propiedades estudiadas en el material en los numerosos trabajos realizados en relación con esta bentonita (Müller-Vonmoos y Kahr, 1983; Madsen, 1998; Pusch, 2001; Sauzéat *et al.*, 2001; Saiyouri *et al.*, 2004; Villar, 2005; Kiviranta y Kumpulainen, 2011; etc.). Se resumen en este apartado algunas de las propiedades más importantes de esta arcilla en relación con las estudiadas en este trabajo.

La bentonita MX-80 llega al laboratorio para su uso en forma de polvo (Figura 24) donde, con una temperatura de  $21 \pm 3$  °C y humedad relativa de  $50 \pm 10$  %, presenta una humedad higroscópica entre el 8 y el 11% dependiendo de la partida. Para la compactación de las muestras se emplean diversos moldes, así como una prensa hidráulica.

Mineralógicamente, la bentonita MX-80 está formada principalmente por montmorillonita (65-90 % en peso). También aparecen en mayor o menor medida cantidades de cuarzo (4-15 %) y feldespatos (2-9 %). Otros minerales accesorios observados son cristobalita, calcita, clorita, micas, piritas y yeso.



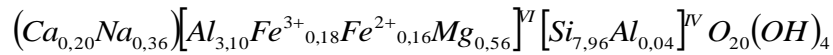
Figura 24.- Bentonita MX-80 en polvo y compactada en forma de probeta para ensayo

El principal catión de cambio en esta bentonita es el  $\text{Na}^+$  (61-74 meq/100g). Otros cationes intercambiables presentes en el material son el  $\text{Ca}^{2+}$  (10-20 meq/100g), el  $\text{Mg}^{2+}$  (3-7 meq/100g) y el  $\text{K}^+$  (2-3 meq/100g). Las determinaciones de la capacidad de intercambio catiónico dan un valor para esta propiedad de 75-82 meq/100g. Por otro lado, Wieland *et al.* (1994) obtienen un valor correspondiente a las posiciones anfotéricas en los bordes de partícula de 2,84 mmol/100g y un área superficial para los bordes de partícula de 3,0  $\text{m}^2/\text{g}$ . La composición química de la muestra total, representada según sus óxidos se muestra en la Tabla 5.

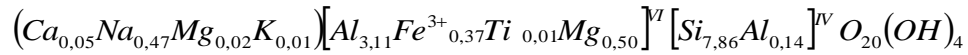
Tabla 5.- Composición química de la muestra total (en % en peso) (Dueck, 2004)

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ total	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$
57,8±0,1	18,9±0,1	3,7±0,1	2,3±0,0	1,3±0,1	2,2±0,1
$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CO}_2$ total	$\text{SO}_2$ total	
0,53±0,0	0,16±0,01	0,04±0,00	0,33±0,01	0,32±0,02	

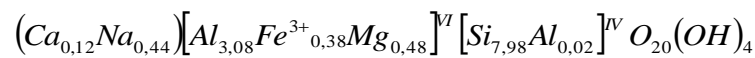
Se muestran a continuación tres fórmulas estructurales para la esmectita presente en la bentonita MX-80. Las pequeñas discrepancias entre las mismas son esperables debido a la mencionada heterogeneidad que puede presentar el material.



**Fórmula 2**  
(Galunin *et al.*, 2011)



**Fórmula 3**  
(Laine y Karttunen, 2010)



**Fórmula 4**  
(Montes-H *et al.*, 2003)

Los valores obtenidos para los límites de Atterberg por Börgesson *et al.* (1988); Villar (2005) y Pakovský (2005), se muestran en la Tabla 6. Los resultados reflejan la alta plasticidad que presenta el material. El cálculo de la actividad de la arcilla ( $a_c$ ), según la Ecuación 4 tiene un valor en torno a 8 (Cerato y Lutenegeger, 2002).

**Tabla 6.- Límites de Atterberg de la bentonita MX-80**

	Límite plástico ( $w_p$ )	Límite líquido ( $w_l$ )	Índice de plasticidad ( $I_p$ )
Villar (2005)	46	526	480
Pakovský (2005)	55	463	408
Börgesson <i>et al.</i> (1988)	70	550	480

El peso específico de la bentonita MX-80 es de 2,79 g/cm<sup>3</sup> de acuerdo con el trabajo de Börgesson *et al.* (1988), mientras que Mata *et al.* (2002) indican un valor de 2,76 g/cm<sup>3</sup> y Villar (2007) 2,82 g/cm<sup>3</sup> para la misma, lo que puede reflejar también la variabilidad entre lotes.

La superficie específica total de la bentonita MX-80 en polvo, según determinaciones realizadas por Saiyouri *et al.* (1998), alcanza un valor de 522 m<sup>2</sup>/g y según Kiviranta y Kumpulainen (2011) de 624 m<sup>2</sup>/g. Por otro lado, Bradbury y Baeyens (2002), dan un valor de superficie específica externa de la misma de 31,3 m<sup>2</sup>/g. La determinación de la fracción menor de 2 µm en esta bentonita da un valor para la misma entre 76-90 % del total de la muestra



según Villar (2005), mientras que Cerato y Lutenegeger (2002) indican un valor inferior para ésta, siendo un 60 % del total.

Respecto al tamaño de partícula, el valor máximo es de 0,5 mm y la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  corresponde a un 80-90 % del total de la muestra. Gutiérrez-Rodrigo (2018) identifica tres familias de poros en las muestras compactadas con su humedad higroscópica a densidades secas de 1,50 y 1,70 g/cm<sup>3</sup>, una en el rango de los mesoporos y dos en el de los macroporos.

La presión de hinchamiento de la bentonita compactada a una densidad seca de 1,70 g/cm<sup>3</sup> está entorno a los 13 MPa, mientras que la permeabilidad con esa misma densidad seca es del orden de  $10^{-14}$  m/s Villar (2005). Börgesson *et al.* (1988), en ensayos realizados para varias densidades secas, determinan que hay una relación directa entre la densidad seca de las muestras y la permeabilidad, entre los rangos de densidad seca de 1,3 a 2,1 g/cm<sup>3</sup>, con valores de  $4 \cdot 10^{-11}$  y  $2 \cdot 10^{-14}$  m/s respectivamente. Asimismo, indica que esta propiedad es isotrópica en cuanto a la influencia de la dirección de compactación de las muestras, obteniéndose valores similares cuando el flujo se mide de forma paralela o perpendicular al eje de compactación.

## 4 METODOLOGÍA

En este capítulo se describen, por un lado, los dispositivos diseñados para la realización de los ensayos termo-hidro-mecánicos (THM), que permiten estudiar el material en las condiciones específicas requeridas, a la par que posibilitan la recogida de determinados datos en tiempo real. También se detalla el proceso de preparación de las muestras, así como las características particulares para cada uno de los ensayos, como su duración, tipo de bentonita empleada, etc., y el proceso de desmontaje de éstos. Por otro lado, se especifica la sistemática empleada para los diferentes análisis realizados en la arcilla, tanto antes como después de efectuar los ensayos termo-hidráulicos sobre ella.

### 4.1 Preparación de las muestras

Como se ha indicado en capítulos anteriores, tanto la bentonita FEBEX como la MX-80 se suministraron al laboratorio en forma de material molido. Es, por tanto, necesaria para la realización de los distintos ensayos la compactación de las muestras, dándole a las mismas la forma y la densidad seca requerida para cada uno de ellos. Para ello, se utilizaron moldes de acero con las dimensiones adecuadas para cada tipo de ensayo. En la Figura 25 se muestra el esquema de dos de estos tipos de moldes de compactación. Una cantidad de material granular de bentonita previamente calculada para obtener los valores específicos de densidad seca requerida se introduce en el molde y mediante un pistón de ataque empujado por una prensa hidráulica se compacta uniaxialmente hasta alcanzar las dimensiones adecuadas o el valor necesario de presión de compactación. En algunos tipos de ensayos la probeta de arcilla se compactó directamente en una parte cuerpo del equipo de ensayo, como es el caso de la imagen derecha de la Figura 25.

Para un tipo de ensayos realizados en esta tesis se emplearon pellets de bentonita compactada. Para la fabricación de éstos, la bentonita en polvo es precalentada a 120 °C y compactada usando una prensa de rodillo. Tras este proceso se obtuvieron gránulos de densidad seca elevada y de baja humedad. A partir de los gránulos con tamaños superiores a 10 mm se fabricaron los pellets mediante una trituradora de mandíbulas. En la Figura 26 se muestra un esquema del proceso de fabricación de estos pellets.

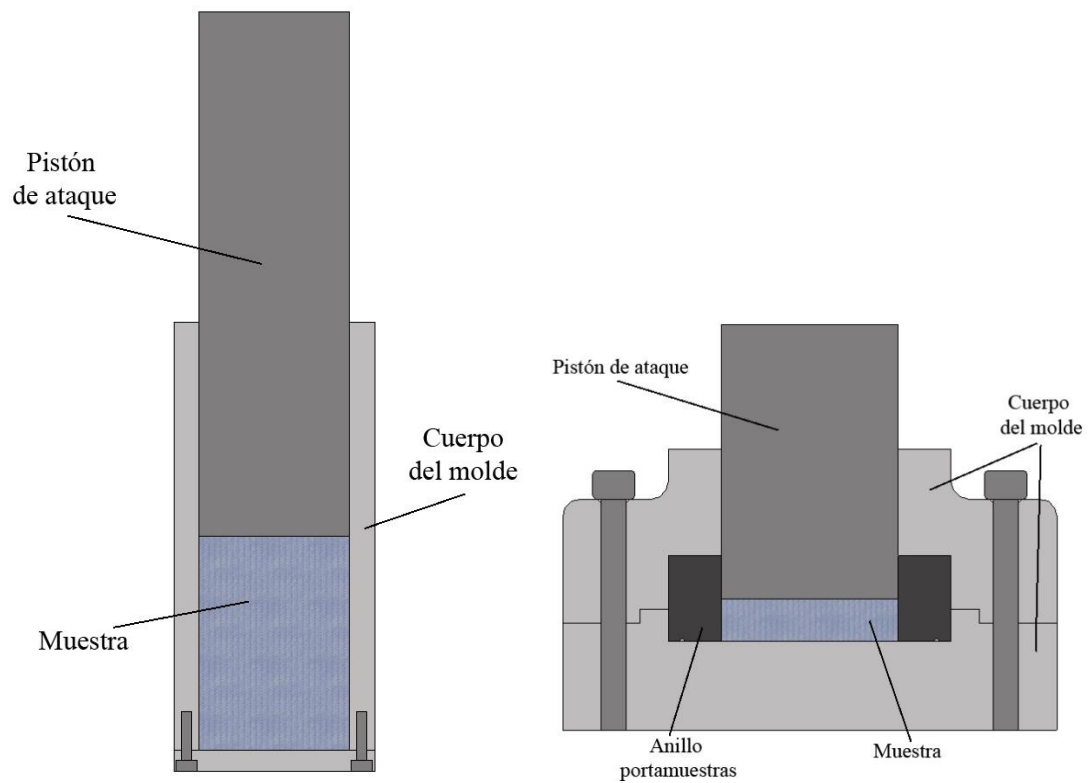


Figura 25.- Moldes de compactación de las probetas de bentonita



Figura 26.- Esquema de la fabricación de los pellets (extraído de Hoffmann *et al.* (2007))

## 4.2 Descripción de los dispositivos experimentales

### 4.2.1 Ensayos THM en celdas largas

El objetivo de este tipo de dispositivos fue la recreación, mediante ensayos de laboratorio a una escala intermedia, de unas condiciones similares a las que tendrían lugar en torno a la barrera de bentonita en un AGP-granito. Específicamente, el incremento de la temperatura debido a la generación de calor por parte del residuo, el acceso de agua a la barrera de ingeniería desde el macizo rocoso y el confinamiento de la bentonita en las galerías excavadas en profundidad. Para ello, en el CIEMAT se han diseñado y desarrollado una serie de celdas termo-hidráulicas, utilizadas con éxito en numerosos ensayos (e.g. Villar *et al.*, 2012b). Las celdas constan de una cavidad interior en la cual va alojada la bentonita a estudiar en forma de columna del material compactado conformado por varios bloques apilados verticalmente. Éstos van introducidos en un cuerpo de Teflón® con refuerzos metálicos exteriores. En la base de la columna se sitúa una placa calentadora, mientras que por la parte superior se inyecta agua. Determinados datos como volumen de entrada de agua, temperatura, humedad relativa, etc., pueden ser monitorizados durante la duración del ensayo. Concluido el mismo, se desmantela y la bentonita se muestrea para la realización de estudios post mórtem sobre el material. En la Tabla 7 se muestra un resumen de las características de los distintos ensayos THM en celdas largas analizados en esta tesis.

Tabla 7.- Resumen de las características de los ensayos THM en celdas largas

Características/Ensayo	TBT500	TBT1500	CG3
$\rho_d$ nominal (g/cm <sup>3</sup> )	1,70	1,70	1,65
$\rho_d$ real (g/cm <sup>3</sup> )	1,72	1,69	1,65
w inicial (%)	15,8	16,9	14,0
Longitud (cm)	20	20	60
Diámetro (cm)	7	7	7
P inyección agua (MPa)	0,01	0,008	1,2
Temperatura inferior (°C)	140	140	100
Temperatura superior (°C)	30	30	20
Duración (días)	496	1510	2775

#### 4.2.1.1 Ensayo CG3

Para este ensayo el material utilizado fue la bentonita FEBEX. Por un lado, en la celda termo-hidráulica se recrearon los aspectos básicos relativos a los bloques de bentonita en la construcción de la barrera de ingeniería siguiendo el concepto de AGP español, que considera una barrera de bentonita de un espesor de unos 60 cm, con una densidad seca  $1,65 \text{ g/cm}^3$ . Para ello se compactaron 6 bloques cilíndricos de bentonita de 10 cm de largo y 7 cm de diámetro cada uno, con una densidad seca de  $1,65 \text{ g/cm}^3$  y con la humedad higroscópica que presenta la bentonita en el laboratorio (14 % aproximadamente). Un esquema de la celda CG3 se muestra en la Figura 27.

La columna de bentonita se conformó mediante varios bloques en lugar de realizar la misma con un sólo bloque de 60 cm principalmente por dos motivos, en primer lugar, comprobar los efectos en las discontinuidades entre los bloques, así como la capacidad de relleno y sellado del material. Es importante conocer este comportamiento, puesto que la ejecución de la barrera de bentonita en un AGP implica la unión de los bloques compactados rodeando al contenedor. Por otro lado, la ejecución de bloques de bentonita mediante moldes y prensas conlleva una notable variación de la densidad a lo largo del bloque, que es más acentuada cuanto mayor es el tamaño del mismo, por lo que reduciendo su tamaño se evitan dichas heterogeneidades.

Los 6 bloques se introdujeron en la cavidad de una celda cilíndrica de 60 cm de altura y 7 cm de diámetro interior, ocupando completamente el interior de la misma. El material de la celda es Teflón® con el fin de minimizar la conducción lateral de calor durante la duración del ensayo. Sin embargo, el Teflón® es un material susceptible de ser deformado por las presiones de hinchamiento generadas por la bentonita a la densidad a la que está compactada cuando ésta se satura (alrededor de 6 MPa para las densidades consideradas). Por ello, el dispositivo se reforzó exteriormente mediante una armadura formada por piezas de acero. Por otra parte, la temperatura generada por el residuo, que alcanzará en teoría un máximo próximo a los 100 °C según el concepto español de AGP, se simuló mediante una placa calentadora en la base de la celda. Esta placa estaba en contacto directo con la bentonita, al igual que lo estaría la arcilla con el contenedor metálico del residuo. Para mantener estable el gradiente térmico longitudinal de la columna, en contacto con la parte superior de la columna se situó un depósito metálico con agua, el cual es estanco respecto al interior de la celda y por el que se hizo circular agua a la temperatura del laboratorio por medio de una bomba.

Los fenómenos que afectan a la barrera de ingeniería en un AGP debidos al propio macizo granítico en el que se enclava el almacén son principalmente dos. En primer lugar, el confinamiento del material por las paredes excavadas en el macizo, el cual quedó representado por el confinamiento en la propia celda, principalmente contenida por el armazón de acero. En segundo lugar, el aporte de agua por las fisuras y poros de la roca encajante. Puesto que se quieren simular los procesos de un AGP excavado en una formación granítica, el agua que se inyectó por la parte superior es de origen granítico y su composición se especifica en la Tabla 8. Esta inyección se realizó a través de tubos de poliamida mediante una bomba con una presión de 1,2 MPa.

El volumen de agua introducido en la celda a través de tubos de poliamida se monitorizó de forma continua con una precisión de 0,001 cm<sup>3</sup>.

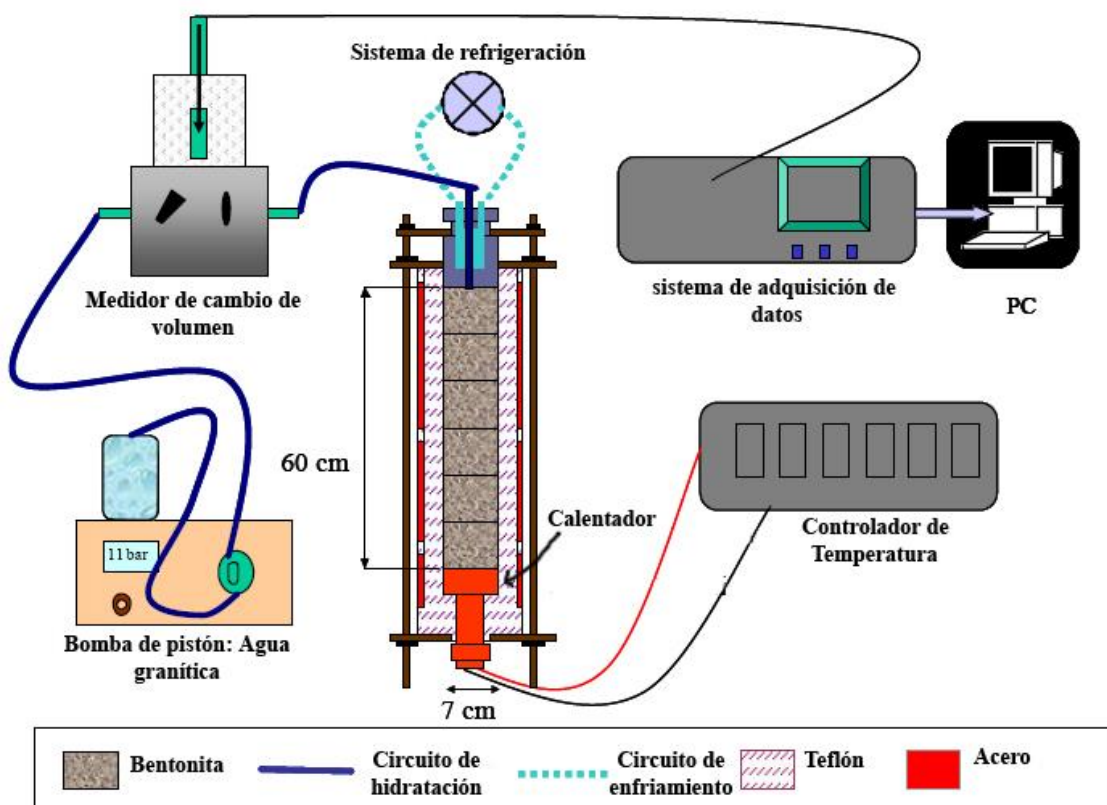


Figura 27.- Esquema del dispositivo experimental termo-hidráulico CG3 (Villar *et al.*, 2008)

Tabla 8.- Composición química del agua granítica (mg/L) y pH

Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	pH
1,12	0,48	0,026	0,39	0,37	0,15	2,36	8,3

El ensayo se desmontó tras 7,6 años de duración. Tras detener la hidratación y el calentamiento, se extrajo la bentonita del interior de la celda, proceso durante el que la columna se fracturó (Figura 28), sin embargo, pudo observarse que tras el ensayo todos los contactos entre bloques de bentonita se habían unido entre sí.

Una vez extraída la columna, se realizaron 24 secciones cilíndricas longitudinales de 2,5 cm de espesor sobre la misma. Cada una de las secciones se subdividió a su vez en varias submuestras en función de las diferentes determinaciones que estaban previstas realizar en cada una de las alturas de la columna. Las secciones se numeraron del 1 al 24, comenzando por la zona más próxima a la superficie de hidratación. Las muestras pares se dividieron en 3 y las impares en 5, como se muestra en la Figura 29. Para evitar la pérdida de humedad en las muestras, se recubrieron con papel Parafilm® individualmente y los análisis de densidad seca, Humedad y de difracción de rayos X en la muestra extraída sin tratamiento se realizaron lo más inmediatamente posible.

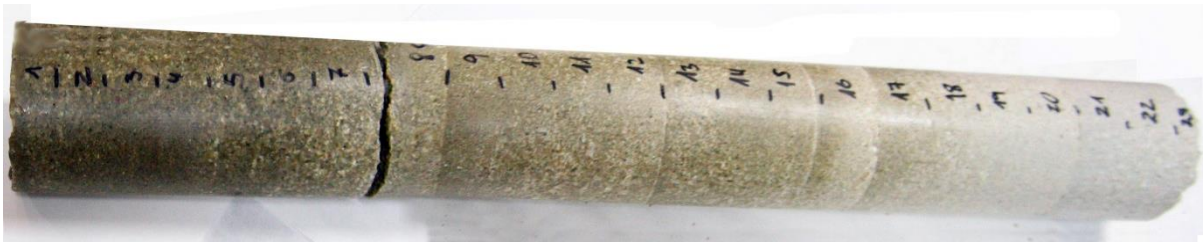


Figura 28.- Columna de bentonita del ensayo CG3 al finalizar el mismo

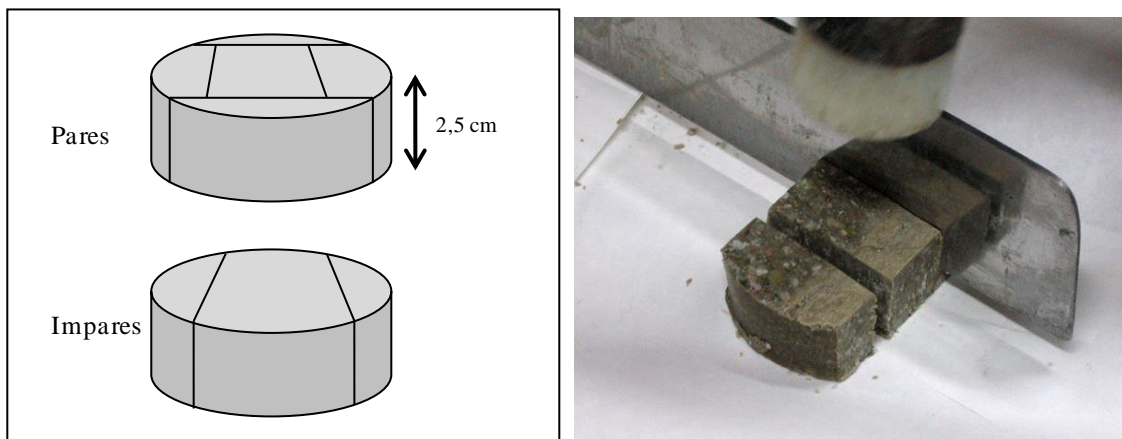


Figura 29.- Corte de las secciones de bentonita para diferentes análisis

#### 4.2.1.2 Ensayos TBT

Se realizaron dos ensayos TBT (TBT500 y TBT1500), cuya principal diferencia fue su duración. Estos se llevaron a cabo con la bentonita MX-80. El diseño de las celdas fue similar a la



anteriormente descrita, pero con una serie de características diferentes. La columna de bentonita se realizó con una longitud de 20 cm y un diámetro de 7 cm, esta se formó mediante 2 bloques de 10 cm de longitud cada uno. La densidad seca nominal a la cual se trató de compactar la bentonita fue de  $1,70 \text{ g/cm}^3$ , mientras que la humedad nominal se fijó en el 17,0 %, un valor superior al de la humedad higroscópica que presenta esta bentonita en las condiciones del laboratorio (próximo a 10 %), para ello se añadió agua desionizada a la bentonita hasta alcanzar dicha humedad. Dichos valores de densidad seca y humedad inicial empleados fueron semejantes a los utilizados en el ensayo in situ TBT (descrito en 2.5.2). Los valores reales de densidad seca y humedad conseguidos para ambos ensayos se reportan en la Tabla 7. En la Figura 30 se muestra un esquema de la celda TBT500, así como de los sistemas de medida del ensayo.

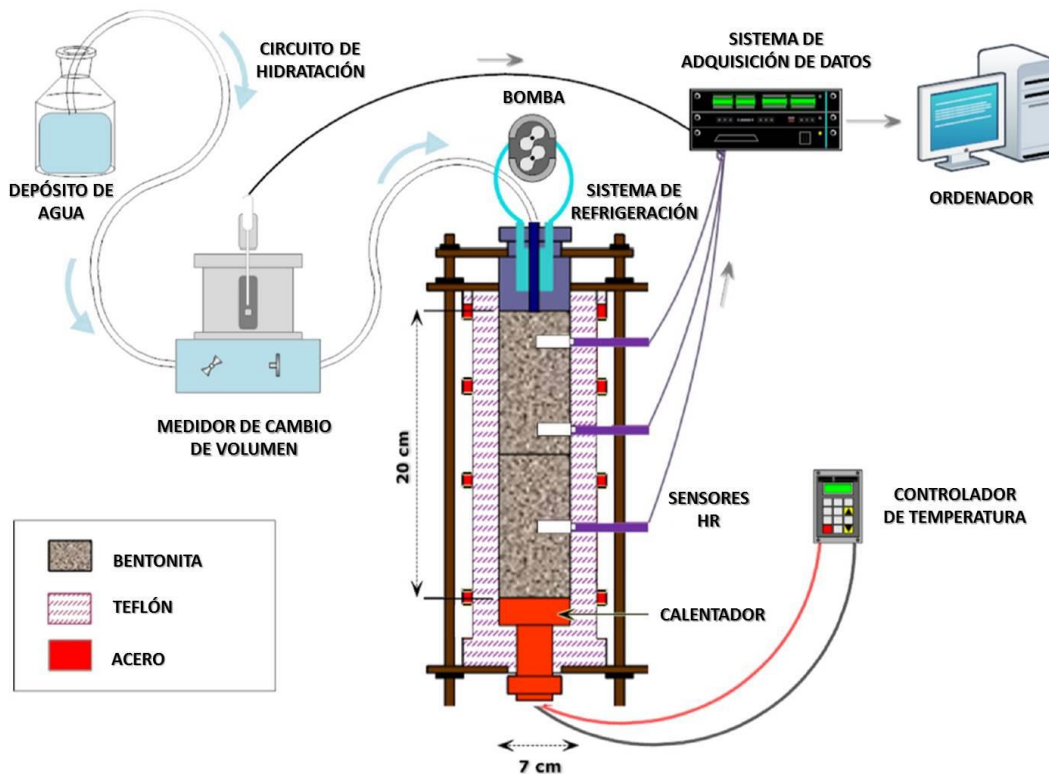


Figura 30.- Esquema del dispositivo experimental termo-hidráulico TBT500 (Gómez-Espina y Villar, 2015. Contribución 2)

El valor al que se ajustó la placa calentadora en la base de la celda durante el ensayo fue de  $140^{\circ}\text{C}$ , incrementando inicialmente en escalones previos desde la temperatura de laboratorio hasta alcanzar esta temperatura. Mientras, por la parte superior de la celda se hizo circular agua a una temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  mediante una bomba



En tres alturas de la celda se realizaron perforaciones que atravesaron el Teflón® y parcialmente la bentonita para instalar sensores capacitivos con el fin de monitorizar la temperatura y la humedad relativa en dichos puntos de la columna durante la duración del ensayo. Los sensores se colocaron a 4, 9 y 14 cm respectivamente de la superficie superior de la columna de bentonita. Los datos medidos por cada sensor eran enviados a un ordenador a través de un equipo de adquisición de datos. Una vez montada la celda, esta se rodeó exteriormente por un material termoaislante de 15 mm de grosor, cuya conductividad térmica es de 0,04 W/m·K.



Figura 31.- Sensor VAISALA de humedad y temperatura empleado en las celdas THM

En este ensayo el agua utilizada fue agua desionizada, cuya infiltración se realizó por la parte superior de la celda a través de tubos de poliamida, aplicando una presión de inyección entre 0,008 y 0,01 MPa. Este valor de presión se obtuvo mediante la colocación del depósito de agua a una altura entre 0,8 y 1 m sobre la parte superior de la columna. El volumen de agua introducido en la celda se fue tomando durante el transcurso del ensayo. La diferencia de la presión de inyección aquí empleada respecto a la celda THM CG3 (1,2 MPa) (4.2.1.1) se justifica debido a los elevados valores de succión de la bentonita, que están por encima de los valores de inyección, salvo en condiciones cercanas a la saturación, por lo que se consideró innecesario aplicar presiones de inyección más elevadas.

Para evaluar la existencia de posibles fugas, la celda se colocó sobre una balanza (Figura 32) y los datos de ésta se recogieron de forma periódica mediante un equipo de adquisición de datos, siendo almacenados en un ordenador. Con estos datos, junto con los obtenidos mediante el medidor de volumen de entrada de agua en la celda, se puede determinar si existen procesos de fuga de vapor en la celda, a pesar de la utilización de juntas impermeables resistentes a las temperaturas del ensayo en todos los contactos entre las diferentes piezas que conforman la celda.

En el caso particular del ensayo TBT1500, el agua desionizada utilizada para la hidratación provenía de una botella de cristal ámbar de borosilicato de 1 L la cual fue colocada sobre una balanza que transfería sus lecturas a un ordenador, con el objetivo de tener una valoración más precisa de la entrada de agua y la posible evaporación de ésta (Figura 32). Sobre la superficie del agua se añadió una capa de aceite de ricino para impedir su evaporación.

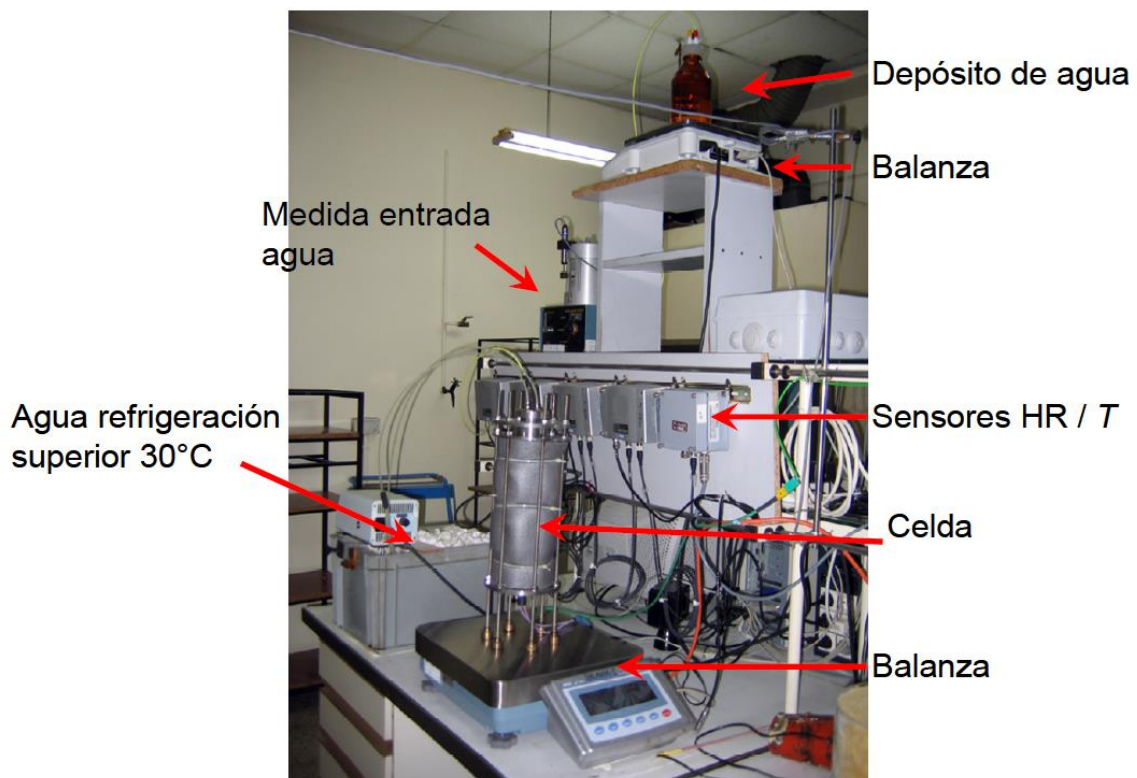


Figura 32.- Ensayo TBT1500 durante su funcionamiento

El ensayo TBT500 se dismanteló después de 496 días de funcionamiento, mientras que el tratamiento termo-hidráulico para la celda TBT1500 tuvo lugar durante 1510 días, periodo tras el cual se procedió a desmontar y muestrear. Al dismantelar la misma, los bloques de arcilla aparecieron sellados entre sí, mientras que presentaba una fractura a la altura del sensor más próximo al calentador (Figura 33).

Tras la extracción de las columnas del cilindro de Teflón®, ambas fueron cortadas longitudinalmente dividiendo las mismas en 10 secciones cilíndricas de 2 cm de espesor, siendo numeradas del 1 al 10 desde la zona de hidratación hasta la zona en contacto con el calentador. Las muestras sobre las cuales no se realizaron medidas inmediatamente fueron envueltas en Parafilm® para evitar variaciones de humedad. Ciertos análisis, como la determinación de la humedad, densidad seca o difracción de rayos X en la muestra sin

tratamiento posterior, se realizaron de inmediato para evitar el efecto de la pérdida o captación de agua del material.



Figura 33.- Columna de bentonita del ensayo TBT1500 al finalizar el mismo

#### 4.2.2 Ensayos en edómetros

Como se ha indicado en capítulos anteriores, la bentonita es un material altamente expansivo dado que presenta una estructura laminar y posee la capacidad de incorporar agua en su espaciado interlaminar, incrementándose la distancia entre las unidades T-O-T que la conforman, así como la repulsión entre partículas debida a procesos osmóticos en la doble capa difusa. Los edómetros son equipos ampliamente utilizados en el campo de la mecánica de suelos, que permiten cuantificar valores relacionados con esta característica de las bentonitas, como pueda ser la capacidad de hinchamiento de las mismas o bien la presión de hinchamiento que generan durante su hidratación. Aportan por tanto una valiosa información al estudio del comportamiento de la bentonita.

##### 4.2.2.1 Equipo edométrico convencional

Con este tipo de equipos, que permiten la medida del desplazamiento en el eje vertical de una muestra confinada lateralmente, se puede determinar tanto la capacidad de hinchamiento de la bentonita compactada como su presión de hinchamiento. Esta última propiedad es la que se ha determinado en los ensayos realizados en este trabajo. La puesta en funcionamiento de estos ensayos se realiza mediante bancadas edométricas (Figura 34). Estas consisten en un

brazo de palanca, al cual se le aplica la carga en la parte posterior, colocando una serie de pesas en el colgadero. El brazo transmite la fuerza vertical a un yugo de carga, el cual aplica ésta sobre la celda en la que se encuentra la muestra. Las bancadas empleadas presentan un brazo de palanca de 76,9 y de 99,9. Dado que la sección de las muestras es de  $19,63 \text{ cm}^2$ , y la máxima carga aplicable en la bancada edométrica es de 140 kg, se pueden generar presiones de hasta 55 y 71 MPa respectivamente.

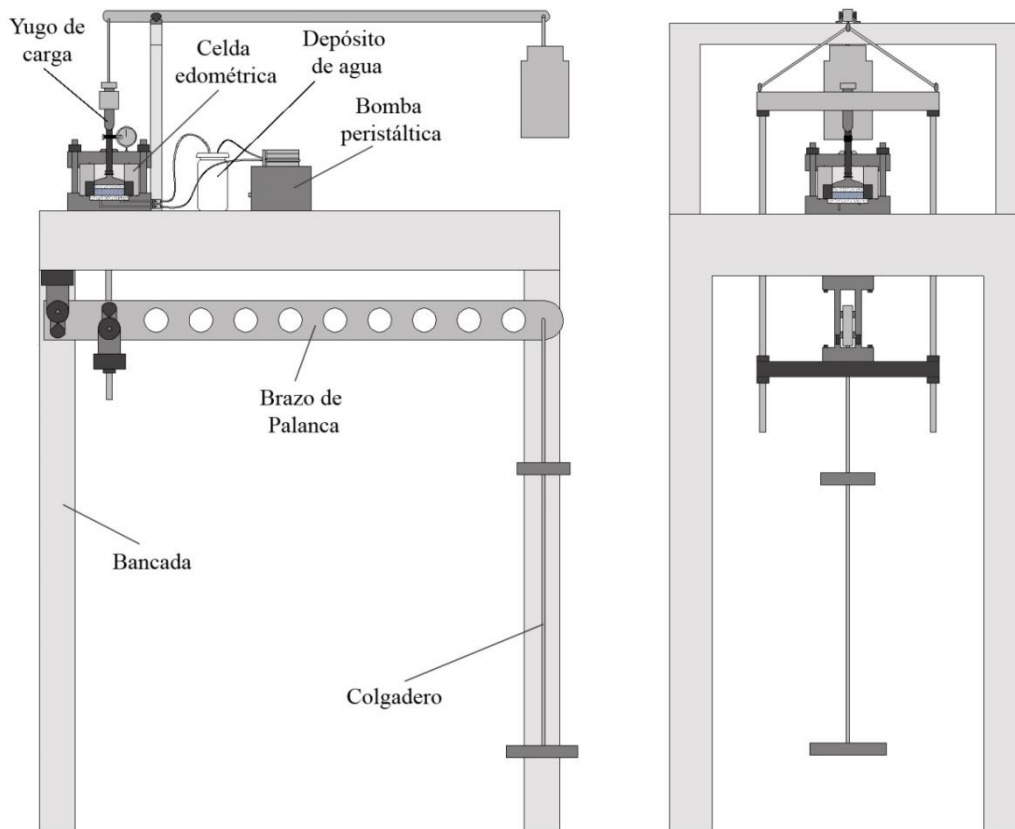


Figura 34.- Esquema de la bancada edométrica con la celda edométrica montada (vista lateral y frontal)

La celda edométrica (Figura 35) consta de un cuerpo de acero de alta resistencia, el cual alberga un anillo portamuestras de 3,8 o 5,0 cm de diámetro interno, también fabricado en acero. En la parte inferior, la celda lleva encastrada una piedra porosa sobre la que se coloca el anillo. El pistón, que va insertado en el anillo sobre la muestra, posee otra piedra porosa en su base. La fuerza causada por el empuje vertical que sufre la muestra al hidratarse se transmite a través del pistón a un vástago de carga. Igualmente, la carga aplicada en la bancada edométrica se transmite a la muestra a través del vástago de carga y del pistón. El vástago está unido a un comparador de deformación con una sensibilidad de 0,001 mm, que indica la existencia de deformación vertical en la muestra.

La hidratación de la muestra se realiza mediante inyección de agua desionizada en la celda empleando una bomba peristáltica.

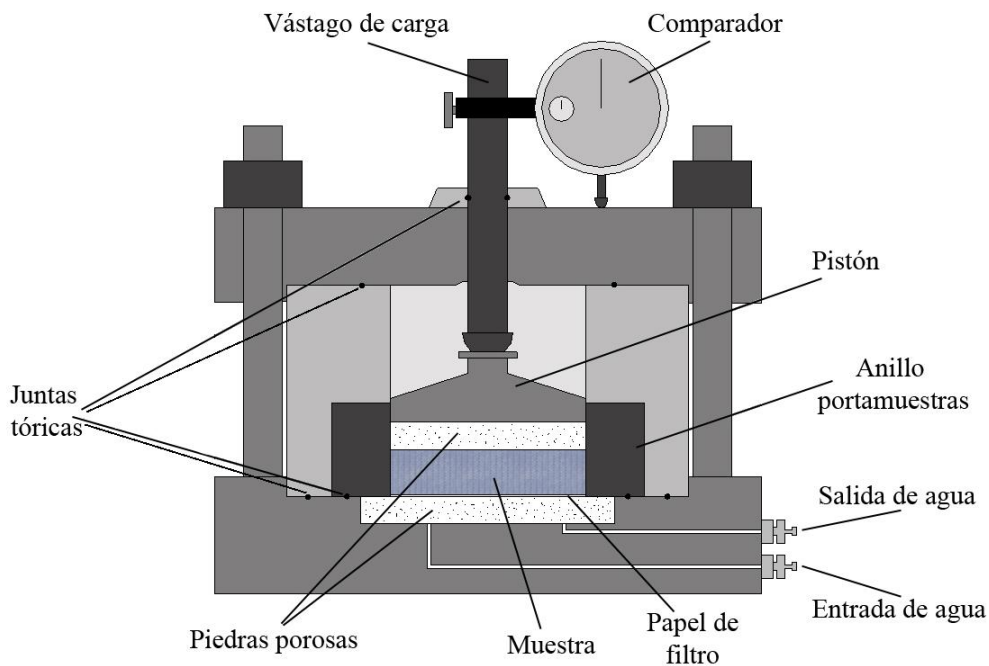


Figura 35.- Sección esquemática de la celda edométrica

Las muestras se compactan a partir del material en polvo con su humedad higroscópica en el laboratorio obteniendo una densidad seca entre 1,10 y 1,80 g/cm<sup>3</sup> para la bentonita FEBEX y entre 1,10 y 1,70 g/cm<sup>3</sup> para la MX-80. Estas pastillas se compactan directamente en el interior del anillo del edómetro, formando pastillas de 1,20 cm de altura por 4,95 o 5,00 cm de diámetro, dependiendo del anillo. Este anillo se monta en la celda edométrica, colocando un papel de filtro Whatman 54 entre la muestra y la piedra porosa.

Una vez colocada la celda en la bancada, sobre el colgadero se coloca una pesa de 0,25 kg con el fin de estabilizar el brazo de palanca y a continuación nivelarlo y que éste quede horizontal. Tras esto se da paso a la hidratación de la muestra con agua desionizada a través de la piedra porosa inferior por inyección mediante la bomba peristáltica. El circuito de agua es cerrado, puesto que la celda presenta sendos conductos de entrada y salida, ambos conectados al depósito de agua.

Se trata de mantener la muestra a volumen constante, por lo que a medida que la bentonita se hidrata y deforma verticalmente se va añadiendo carga al colgadero para compensar la deformación. Para ello se emplea el comparador de deformación ubicado en la celda. La presión de hinchamiento ejercida por la muestra se estima a partir de carga aplicada para

impedir su deformación (Ecuación 9). Estos ensayos de presión de hinchamiento se consideran finalizados cuando la deformación bajo una carga constante no varía al menos en 24 horas. En el caso de estos ensayos la duración mínima de los mismos fue de 40 días y la temperatura consignada fue la del laboratorio.

La carga aplicada ( $\sigma$ ), obtenida en kPa, se determina multiplicando el peso total en kg ( $P$ ) colocado en el colgadero de la bancada por el brazo de palanca ( $l_{bp}$ ) y dividiendo esto por la superficie de la muestra ( $S$ ) en  $\text{cm}^2$ .

$$\sigma = \frac{P \cdot l_{bp}}{S}$$

Ecuación 9

Es necesario conocer con la mayor precisión posible las dimensiones de la muestra al finalizar el ensayo, ya que puede haber existido cierta deformación durante el mismo, además de la altura de la muestra puede variar fácilmente durante el proceso de desmontaje, sobre todo si ha habido una liberación grande de carga. Por lo cual, la pastilla se mide tras la extracción mediante un calibre electrónico de 0,01 mm de precisión. De estas muestras se realiza la determinación de la humedad y parte de las mismas se emplea para determinar el espaciado basal de la esmectita en muestra inalterada según la metodología recogida más adelante.

#### 4.2.2.2 Equipo edométrico de alta presión y grandes dimensiones

Este tipo de edómetros se emplean para la realización de ensayos edométricos con medida continua de la carga, y sirven para analizar la infiltración, presión de hinchamiento, toma de agua y la deformación axial de muestras de tamaño de grano grueso y por tanto de dimensiones superiores a las estándar. Con este equipo se han realizado medidas de la presión de hinchamiento y de permeabilidad de mezclas de pellets/polvo de bentonita. Tras los ensayos se han realizado la determinación de los espaciados basales de los minerales de arcilla presentes en la bentonita mediante difracción de rayos X.

El equipo consta de una celda edométrica (Figura 36), una bancada edométrica, una serie de sensores, bombas hidráulicas, un sistema de adquisición de datos y un aparato de medida de volumen de agua. La celda está fabricada a base de acero endurecido, con el fin de minimizar las deformaciones debidas a las presiones generadas. El cuerpo superior de la celda tiene un diámetro interno de 10,0 cm donde va ubicada la muestra a la cual se le da una altura de 10,0



cm. El cuerpo inferior presenta un conducto abierto al exterior por el que accede el agua a la muestra tras atravesar una placa de acero sinterizado. Sobre la muestra, e introducido en el cuerpo superior de acero de la celda, se coloca un pistón, cuya función es transmitir la fuerza generada por el hinchamiento del material a la célula de carga. Asimismo, este pistón posee en su parte inferior otra placa de acero sinterizado que se sitúa en contacto con la muestra. El pistón presenta un conducto central, el cual permite la salida del aire durante el proceso de saturación y la circulación del agua a través de la muestra una vez saturada ésta. Dado que no es posible impedir por completo la deformación vertical debido a las altas presiones de hinchamiento que se generan, esta deformación se mide mediante sensores.

La bancada edométrica consiste en una superficie lisa y horizontal, donde se apoya la celda edométrica. Presenta un bastidor formado por 2 barras laterales de acero de alta resistencia unidas a la base de la bancada, y con una pieza metálica superior horizontal, la cual sujeta el sistema hidráulico y el plato superior de sujeción. Entre la pieza superior del bastidor y el plato de sujeción se instalan una serie de topes metálicos con el fin de minimizar la deformación. Bajo el plato se encuentra la célula de carga, que mide la fuerza generada por el hinchamiento en el eje vertical. El mencionado sistema hidráulico permite mover mediante un gato hidráulico, de forma vertical y solidariamente, el plato de sujeción y la célula de carga para ajustarlo sobre el cabezal y la celda.

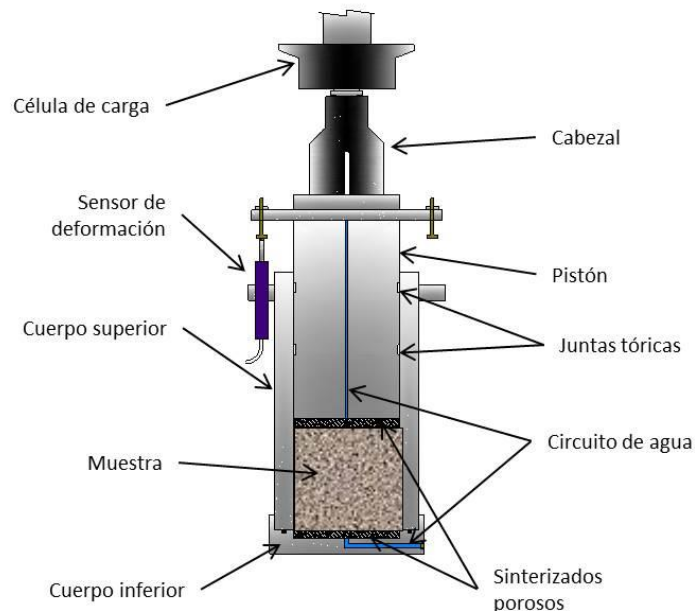


Figura 36.- Esquema de la celda edométrica de alta presión, montada para ensayos de presión de hinchamiento, con la salida de hidratación abierta a atmósfera

El volumen de agua que adquiere la muestra durante la etapa de saturación, así como el que atraviesa la muestra durante la medida de la permeabilidad, se determina mediante un aparato de cambio de volumen.

Para los ensayos de permeabilidad se requieren dos equipos de bombeo, utilizados para generar un gradiente de presión de agua entre la parte superior e inferior de la muestra.

Un equipo de adquisición de datos registra las medidas de los sensores de deformación, la célula de carga y el cambio de volumen.

La bentonita utilizada en estos ensayos fue la FEBEX previamente secada (4,7% de humedad) y pelletizada en fábrica según el procedimiento descrito anteriormente (4.1). La mezcla de pellets se compactó ligeramente alcanzando una densidad seca de  $1,36 \text{ g/cm}^3$ . La conductividad hidráulica del material se determinó a partir de un valor de la presión de inyección de agua de entrada a 1,2 MPa y de salida de 0,6 MPa. Finalizados los ensayos, la celda se desmanteló y las muestras de bentonita se cortaron en tres secciones horizontales cuya densidad seca, contenido de agua y espaciado basal se determinaron según la metodología explicada más adelante (4.3.1).

### 4.2.3 Ensayos de determinación de la curva de retención a volumen constante

Otra de las características importantes de la bentonita es el amplio rango de valores de succión que presenta cuando ésta posee una humedad por debajo de su saturación. Estos valores de succión oscilan entre 0 y aproximadamente 1000 MPa para muestras con un grado de saturación 1 y muestras secadas en estufa a  $110^\circ\text{C}$  (grado de saturación próximo a 0) respectivamente. La succión hace referencia a la avidez por el agua de un material y a la capacidad de éste de retenerla.

Dados los elevados valores de succión que presenta este material se hacen necesarias técnicas específicas para su determinación y control. El método utilizado en este trabajo se basa en la imposición de una humedad relativa que fuerza la variación del contenido de agua en la muestra hasta equilibrarse, siendo una de las prioridades en estos ensayos mantener constante la densidad seca durante el desarrollo del mismo.



Para este tipo de ensayo, las muestras de bentonita se compactaron con su humedad higroscópica confinadas en celdas de acero inoxidable con alta resistencia a la corrosión, las cuales poseen una baja deformabilidad. Estas celdas consisten en un anillo de acero de 2,4 cm de altura, dentro del cual se compactó la muestra a la densidad deseada y con unas dimensiones de 1,2 cm de altura y 3,8 cm de diámetro (Figura 37). A ambos lados de la muestra se colocaron piedras porosas de 0,6 cm de altura, separadas de la muestra por medio de un papel de filtro Whatman 54. En los extremos de este conjunto se instalaron sendas tapas de acero, perforadas para permitir el equilibrio de la muestra con la fase vapor de la atmósfera. Las tapas están unidas entre sí mediante tornillos para evitar la deformación vertical de la muestra (Villar, 2002; Villar y Lloret, 2004).

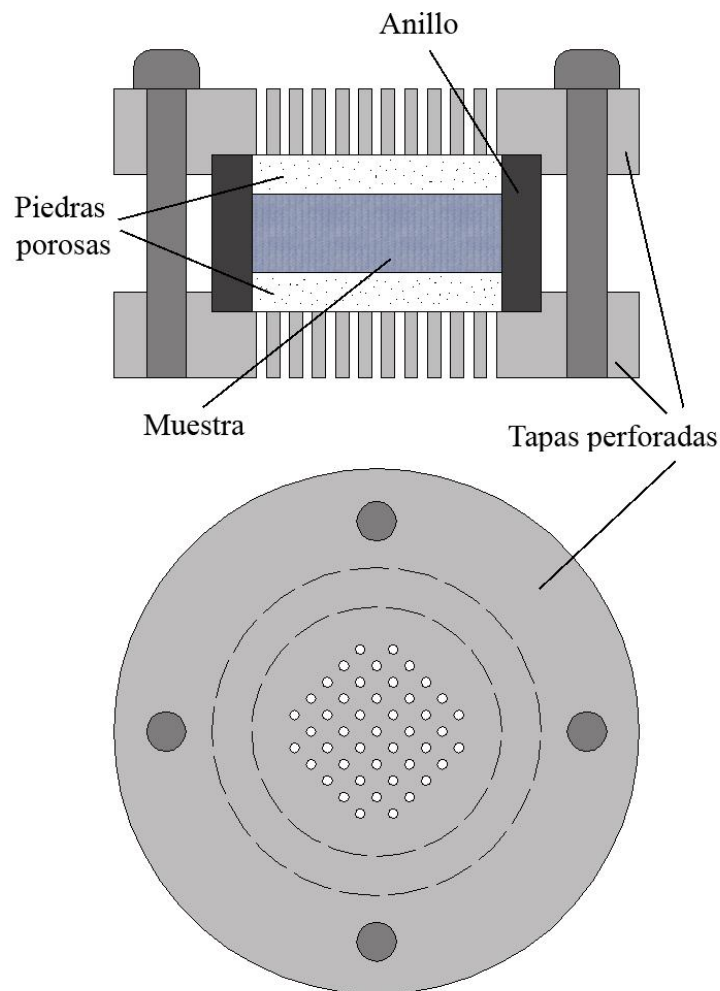


Figura 37.- Esquema de las celdas para ensayos de succión en desecadores

Una vez montadas las celdas, se colocaron en desecadores en los cuales se había introducido una disolución de ácido sulfúrico o NaCl. En función de la concentración de la disolución y de la temperatura, variará la actividad del agua ( $a_w$ ) y por tanto la humedad relativa ( $HR$ ) de la

atmósfera con la que está en equilibrio dicha disolución. Por lo cual, se emplearon disoluciones con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico con el fin de obtener distintos valores de humedad relativa en el interior del desecador.

$$HR = a_w \cdot 100$$

**Ecuación 10**

Los desecadores se taparon y se les aplicó vacío mediante una bomba, para finalmente cerrar la llave de la tapa del desecador, manteniendo el máximo vacío posible en su interior (Figura 38). A su vez, la temperatura del ensayo se mantuvo constante a 20 °C durante la duración del mismo.



**Figura 38.- Desecador con celdas para ensayos de succión**

La bentonita compactada equilibra su humedad con la humedad relativa de la atmósfera del desecador. Se considera que la muestra está en equilibrio cuando mantiene su contenido de agua constante, esto suele ocurrir tras 2 o 3 meses de estabilización, aunque este tiempo depende también de factores como la densidad seca de la muestra. Para determinar esto se realizan pesadas periódicas de la muestra hasta que mantuvo su peso constante. Tras lo cual se extrajo la muestra de la celda y se tomó su peso final para finalmente realizar la determinación de la humedad según el método que se explica más adelante. El mantenimiento del volumen constante en las celdas de los desecadores se consiguió de manera eficaz durante la humectación de la muestra, dado que el hinchamiento de la misma es impedido al estar ésta confinada. Sin embargo, durante la trayectoria de secado, la muestra puede sufrir una ligera

retracción por lo que se debe medir su altura y diámetro por medio de un calibre de 0,01 mm de precisión. Parte de la muestra se reservó para otras determinaciones como difracción de rayos X en muestra inalterada y porosimetría por intrusión de mercurio.

Estos ensayos se han llevado a cabo con muestras compactadas de bentonita FEBEX con su humedad higroscópica (14 % aprox.) a densidad seca en un rango entre 1,30-1,60 g/cm<sup>3</sup>, con valores de succión entre 4 y 223 MPa. Igualmente se han realizado en muestras de bentonita MX-80 compactadas con su humedad higroscópica (en torno al 10 %) entre 1,30-1,70 g/cm<sup>3</sup> de densidad seca, aplicando valores de succión entre 1 y 127 MPa.

La realización de estos ensayos tuvo lugar con el fin de efectuar la determinación de la curva de retención de agua de estos materiales, comparando estos resultados con el cambio en el espaciado basal la esmectita y la distribución del tamaño de poro de la bentonita compactada.

#### **4.2.4 Preparación de muestras para estudios microestructurales**

Además de algunas muestras procedentes de los distintos tipos de ensayo explicados previamente, se prepararon una serie de muestras compactadas a partir de distintos contenidos iniciales de agua específicamente con el fin de realizar análisis de difracción de rayos X sobre ellas. Esas muestras se prepararon tanto en la bentonita FEBEX como en la MX-80 a partir del material en polvo con una humedad más alta y más baja que su humedad higroscópica en el laboratorio, mediante los cuales se compactaron muestras con alta y baja densidad seca. La preparación de las mismas se llevó a cabo mediante las siguientes metodologías:

Para obtener las muestras con alta humedad se preparó una mezcla de bentonita con su contenido de agua higroscópica y agua desionizada para obtener un contenido de agua nominal del 30 %. La mezcla se dejó estabilizar en bolsas de plástico mantenidas en una atmósfera de humedad relativa del 100 % durante aproximadamente un mes. Posteriormente, este material se compactó uniaxialmente para obtener muestras cilíndricas de 3,2 cm de diámetro y 1,2 cm de altura nominal. Se aplicaron dos presiones de compactación diferentes, 1 y 99 MPa, para obtener densidades secas nominales de bentonita de 1,10 y 1,50 g/cm<sup>3</sup> respectivamente. Estas densidades fueron las más bajas posibles para obtener muestras que no se desmoronasen, y la más alta que la capacidad del equipo de compactación permitió. Los grados promedio de saturación de agua fueron aproximadamente 60 % para las pastillas de baja densidad y 100% para las de alta densidad.

Tras este proceso las muestras se analizaron mediante difracción de rayos X según la metodología explicada más adelante (4.3.4.1). Un grupo de muestras se analizó inmediatamente después de su fabricación, mientras que el resto se mantuvieron a 20 °C en una atmósfera de humedad relativa del 100 % y envueltas en Parafilm® durante 7, 29 y 125 días antes de realizar difracción de rayos X sobre ellas.

Para la preparación de las muestras con baja humedad, una cantidad adecuada de bentonita con su humedad higroscópica se mantuvo a 20 °C en un desecador de vacío en el cual se indujo una humedad relativa del 4 %. Dicha humedad relativa se alcanzó gracias al uso de una solución de ácido sulfúrico de alta concentración. La bentonita se mantuvo en dicho desecador hasta que se estabilizó su contenido de agua, lo cual fue verificado mediante periódicas pesadas. Al final de esta fase de estabilización, que duró 3 meses, el contenido de agua de la bentonita FEBEX fue de 5,8 % y el de la MX-80 fue de 1,6 %. Con este material, muestras del tamaño mencionado anteriormente se compactaron a densidades secas nominales de 1,50 y 2,00 g/cm<sup>3</sup> aplicando presiones uniaxiales de 14 y 45 MPa respectivamente.

Dos muestras de cada densidad y tipo de bentonita se analizaron inmediatamente por difracción de rayos X, mientras que las otras se mantuvieron envueltas en Parafilm® en un desecador a 20 °C durante 42 días y luego se registraron sus perfiles de difracción de rayos X.

En todas las muestras compactadas se determinó el contenido de agua en el momento en el que fueron enviadas a su análisis de difracción de rayos X para tener un valor exacto de éste correspondiente a cada muestra.

## 4.3 Técnicas analíticas

### 4.3.1 Caracterización básica

El cálculo de la humedad de un suelo se realiza por diferencia de pesadas de la muestra antes y después de ser eliminada su humedad. Para el secado de la bentonita se introduce ésta en estufa durante 48 horas, a una temperatura de 110 °C. La humedad ( $w$ ) se define como la relación porcentual de la masa de agua frente a la de la muestra seca. Para esta determinación se sigue aproximadamente la norma *UNE 103-300-93 (AENOR, 1993)*.

$$w = \frac{P_w}{P_s} \cdot 100$$

Ecuación 11

Donde  $P_w$  es el peso del agua contenido en la muestra y  $P_s$  es el peso seco de la muestra.

La densidad seca ( $\rho_d$ ) se define como la relación entre el peso de la muestra seca y el volumen de ésta antes de su secado. En el presente trabajo esta determinación se ha efectuado mediante dos métodos:

El primer método se realizó según el procedimiento indicado en la norma *UNE 7045:1952 (AENOR, 1952)*, basado en la determinación del volumen de mercurio desalojado de un recipiente al sumergir la muestra en éste. Para ello, la muestra a medir es tallada para adecuarla al volumen del recipiente de mercurio y su superficie se lima para evitar irregularidades, fisuras o huecos y la presencia de polvo o material que se disgregue. Una vez preparada la muestra se determina el volumen de ésta por inmersión en mercurio, pesando el volumen desalojado de éste y conocido el peso específico del mercurio (13,6 g/cm<sup>3</sup>) (Figura 39). Posteriormente la muestra se seca en estufa durante 24 horas a 110 °C para obtener su peso seco. El cálculo de la densidad seca se realiza dividiendo el peso seco de la muestra entre el volumen medido.



Figura 39.- Determinación de la densidad seca mediante inmersión en mercurio

La otra metodología empleada para determinar la densidad seca fue mediante el cálculo del volumen de la muestra a partir de la medición de sus dimensiones. Este procedimiento se realiza únicamente en muestras regulares, concretamente en las pastillas y probetas cilíndricas, en las cuales midiendo su altura y diámetro se puede determinar de manera sencilla su volumen. Para ello se emplea un calibre electrónico de precisión 0,01 mm. De la misma forma que en el primer método, la muestra se seca en estufa durante 24 a 110 °C para calcular su peso seco y finalmente obtener la densidad seca ( $\rho_d$ ) según la siguiente ecuación:

$$\rho_d = \frac{P_s}{V_m}$$

Ecuación 12

Donde  $P_s$  es el peso seco de la muestra y  $V_m$  el volumen de la misma previo a su secado.

#### 4.3.2 Grado de saturación

El grado de saturación ( $S_r$ ) es un valor indicativo de la cantidad de agua que presenta un material respecto al máximo contenido que éste admite. Se define como la relación entre el volumen de poros de un material que contienen agua ( $V_w$ ) respecto al volumen total de poros del mismo ( $V_v$ ).

$$S_r = \frac{V_w}{V_v}$$

Ecuación 13

### 4.3.3 Porosimetría por intrusión de mercurio

Esta técnica se basa en los fenómenos de capilaridad generados por los líquidos que no mojan los sólidos con los que están en contacto. El mercurio, que no penetra espontáneamente en los capilares, precisa de una presión para ello. La presión ejercida para intruir el mercurio en el material poroso es inversamente proporcional al diámetro ( $d$ ) de los poros y se expresa mediante la siguiente ecuación (Washburn, 1921):

$$d = \frac{-4\gamma \cdot \cos \theta}{P}$$

Ecuación 14

Donde  $P$  es la presión aplicada,  $\gamma$  es la tensión superficial del fluido (484 dinas/cm para el mercurio) y  $\theta$  es el ángulo de contacto entre sólido y líquido (valor empleado 130°).

Las condiciones de preparación de las muestras y de análisis con las que se realiza la medida de éstas son particulares y se definieron en función a las características del material a analizar. Dada la retracción que sufre la bentonita al perder su humedad por secado convencional, las muestras se liofilizaron con el objetivo de deshidratar la bentonita evitando la retracción, permitiendo así la intrusión de mercurio en los poros, alterando su estructura lo menos posible. Esta liofilización se llevó a cabo en un equipo LioQuest de Telstar. En primer lugar, se congeló la muestra a -50°C durante 4 h y otras 24 h en una cámara de vacío a 0,2 mbar. Después se calentó durante 3 h a 35°C para movilizar el agua residual. Tras ser liofilizadas se conservaron tapadas y selladas en un desecador hasta su análisis.

Una vez listas, el primer paso para el análisis de las muestras consistió en una evacuación de los poros previa a la inyección de mercurio, para lo cual se aplicaron 5 psia/min, con un límite de succión de 500  $\mu$ m Hg y un vacío máximo de 50  $\mu$ m Hg. La medida de la porosidad se realizó en 110 puntos para la presión creciente, comprendidos entre 0,36 y 31900 psia, considerando los 32,22 psia como la divisoria entre la alta y la baja presión. Para la presión decreciente se determinaron 57 puntos entre 31900 y 4,44 psia. Estos rangos de presión empleados permiten obtener valores de diámetro de poro entre 0,0065 y 560  $\mu$ m aproximadamente.

Teniendo en cuenta la clasificación de la IUPAC (Sing *et al.*, 1985), la porosidad medida mediante este sistema corresponde a la macroporosidad ( $d \geq 0,05 \mu$ m) y a una parte de la mesoporosidad ( $0,05 \geq d > 0,002 \mu$ m), quedando excluida parte de ésta y la microporosidad ( $d$

$\leq 0,002 \mu\text{m}$ ). Si bien, dado que se conoce la porosidad total de la muestra (calculada a partir del volumen determinado mediante inmersión en mercurio y del peso específico, según se ha explicado), se puede obtener una aproximación al porcentaje de microporos presentes.

Los datos obtenidos mediante la realización del ensayo de intrusión de mercurio permiten determinar, además de la distribución de tamaño equivalente de poro, el porcentaje de poros intruidos respecto al total que presenta el material en función de su densidad de compactación, puesto que en la bentonita el mercurio no puede acceder al total de la porosidad. Para ello, en primer lugar, se determina el índice de poros aparente de la muestra ( $e^*$ ), mediante la expresión:

$$e^* = \gamma_s \cdot V_i$$

Ecuación 15

Donde  $\gamma_s$  corresponde al peso específico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) del material determinado mediante picnómetro y  $V_i$  es el volumen total de mercurio intruido ( $\text{mL}/\text{g}$ ).

Por su parte, el índice de poros ( $e$ ) se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$e = \frac{\gamma_s - \rho_d}{\rho_d}$$

Ecuación 16

Donde  $\gamma_s$  corresponde al peso específico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) determinado mediante picnómetro y  $\rho_d$  la densidad seca medida mediante inmersión en mercurio.

Empleando la siguiente ecuación, a partir del índice de poros aparente ( $e^*$ ) y el índice de poros ( $e$ ), se obtiene el valor del porcentaje del total de los poros que han sido intruidos por mercurio ( $e_i$ ), los cuales son mayores de  $0,006 \mu\text{m}$  y además están interconectados entre sí:

$$e_i = \left( 1 - \frac{(e - e^*)}{e} \right) \cdot 100$$

Ecuación 17

El equipo empleado para los análisis fue un porosímetro de mercurio de la marca Micromeritics, modelo Autopore serie IV 9500.



Los análisis de porosimetría por intrusión de mercurio se realizaron sobre muestras de bentonita FEBEX y MX-80 procedentes de ensayos de curva de retención, compactadas con diferentes densidades secas.

#### 4.3.4 Difracción de rayos X (DRX)

##### 4.3.4.1 Sobre muestra compactada

Esta técnica se ha utilizado con el fin de observar el espaciado basal (valor  $d_{001}$ ) en bentonitas compactadas que han sufrido algún tipo de tratamiento previo o simplemente han sido compactadas con distintos grados de humedad para estas pruebas. Las muestras se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX) sin haber efectuado ninguna acción posterior sobre las mismas. Para realizar este análisis en la bentonita compactada, se necesitan superficies suficientemente planas para que el instrumento de medición recoja la señal difractada. Es importante que la muestra mantenga la misma humedad que poseía cuando terminó su tratamiento o preparación, por ello el único proceso que se realiza previo a su medición es envolverlas en Parafilm® para evitar la pérdida de agua, mientras que se verificó su humedad realizando esta determinación a partir de una sección extraída de la muestra.

Para estos análisis se ha utilizado un difractómetro Philips X'Pert-MPD, rodando las muestras según las siguientes condiciones experimentales:

Tabla 9 Condiciones experimentales de medición para la muestra inalterada

Parámetro	Valor
Posición inicio [ $^{\circ} 2\theta$ ]:	2,00
Posición final [ $^{\circ} 2\theta$ ]:	30,00
Tamaño de paso [ $^{\circ} 2\theta$ ]:	0,04
Tiempo por paso [s]:	2,00
Tipo Rendija de divergencia:	Automática
Tamaño rendija recepción [mm]:	0,10
Material del ánodo:	Cu
Condiciones operación:	45 kV, 40 mA
Radio del goniómetro [mm]:	200,00

La posición de los picos se ajustó utilizando el pico del cuarzo en las muestras como un estándar interno, mejorando los parámetros de pico (posición, intensidad FWHM). Para ello se usó la función pseudo-Voigt, que es la media ponderada entre una función de Lorentz y de Gauss. También se usó para realizar la deconvolución de los picos superpuestos.

Estos análisis se han realizado sobre muestras de bentonita FEBEX y MX-80 procedentes de los ensayos CG3, TBT500 y TBT1500, así como muestras de ensayos de presión de hinchamiento en edómetros, muestras en celdas para la determinación de la curva de retención y muestras compactadas con diferentes contenidos en agua realizadas específicamente para estas mediciones.

#### **4.3.4.2 Muestra en polvo**

Estos análisis tienen como objetivo la determinación de la mineralogía total de las bentonitas estudiadas antes y después de los tratamientos THM anteriormente explicados.

Para la preparación de las muestras para su análisis se calienta el material en estufa durante al menos 24 h a una temperatura de 65 °C. Una vez desecada parcialmente la muestra se muele en un mortero de ágata automático, terminando de molerlo si es necesario con un mortero de ágata manual hasta que el material disgregado se pase por un tamiz de 53  $\mu\text{m}$ .

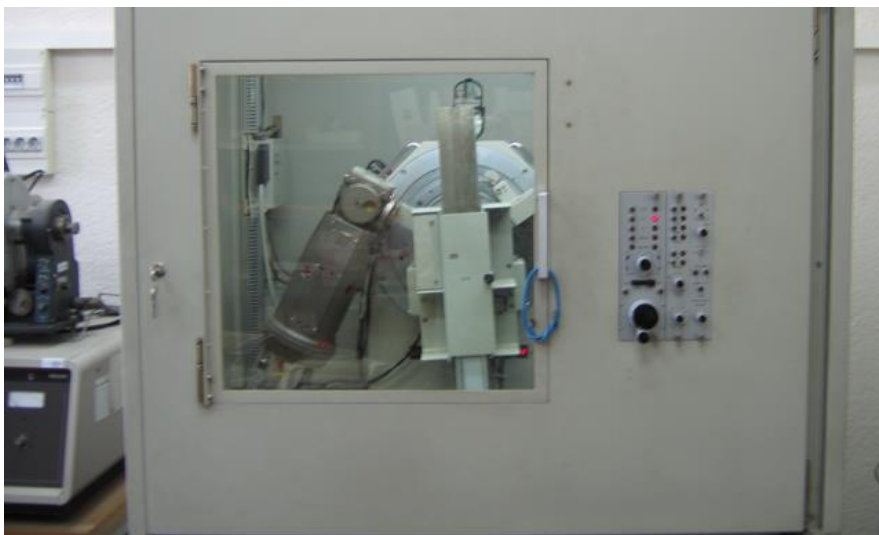
Estos análisis se han realizado sobre muestras de bentonita FEBEX de la columna CG3, así como de la muestra de partida. También han sido analizadas muestras de bentonita MX-80 del ensayo TBT500 y TBT1500 al igual que la muestra inicial.

Para las muestras procedentes del ensayo TBT500 y TBT1500 se empleó un equipo Philips X'Pert-MPD con las condiciones de análisis descritas en la sección anterior, pero realizando un análisis entre 2 y 80° 2 $\theta$ . Con las muestras de la columna CG3 se utilizó un difractómetro Siemens D-500 (generador Kristalloflex 810) (Figura 40) y el software utilizado para el tratamiento de datos fue el "Diffract Plus". Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

**Tabla 10.- Condiciones experimentales de medición para la muestra en polvo.**

Parámetro	Valor
Posición inicio [ $^{\circ} 2\theta$ ]:	2,00
Posición final [ $^{\circ} 2\theta$ ]:	65,00
Tamaño de paso [ $^{\circ} 2\theta$ ]:	0,03
Tiempo por paso [s]:	1,00
Monocromador:	Grafito
Material del ánodo:	Cu
Condiciones operación:	40 kV, 30 mA

La base de datos utilizada fue Powder Diffraction File 2002 (International Center for Diffraction Data).



**Figura 40.- Difractómetro Siemens D-500**

Con los datos obtenidos en estos análisis se realiza una semicuantificación mineralógica. Para ello se mide el área del pico diagnóstico de cada fase, a este dato se le aplica una corrección dividiéndolo por el poder reflectante según los valores dados por Schultz (1964), Barahona (1974) y Bradley y Grim (1961), que se presentan en la Tabla 11. Finalmente se recalculan los porcentajes respecto al 100%.

Tabla 11.- Valores de los poderes reflectantes utilizados.

Mineral	Reflexión (Å)	Poder reflectante	Referencia
Cuarzo	4,25	1,5	Bradley y Grim (1961), Barahona (1974)
Calcita	3,03	1,0	Schultz (1964), Barahona (1974)
Feldespato K	3,24	1,0	Schultz (1964)
Filosilicatos	4,45	0,1	Schultz (1964)

#### 4.3.4.3 Agregados orientados

Mediante este método se pretende reforzar la intensidad de los efectos de difracción correspondientes a los espaciados interplanares d001, orientando las partículas arcillosas paralelamente a su plano basal. De esta forma es posible identificar los diferentes minerales de la arcilla en función del espaciado basal.

Partiendo del preparado realizado para la medición en muestra en polvo, es decir, la muestra en polvo tamizada a un tamaño inferior a 53  $\mu\text{m}$ , se hizo una separación por tamaños de partícula. Para ello, la muestra se incorporó a un recipiente y se añadió agua desionizada hasta completar casi un litro, se agitó adecuadamente hasta poner todo el material en suspensión, momento en el cual se vertió en una columna de decantación (Figura 41) y se añadió agua desionizada hasta completar el litro para posteriormente agitar nuevamente.



Figura 41.- Columnas de decantación para la separación por fracciones

Aplicando la ley de Stokes se calculó que, para una columna de 20 cm, transcurridas 16 h se obtendrá la fracción de material con un diámetro esférico equivalente menor de 2  $\mu\text{m}$  por decantación de las partículas mayores. El agua con la suspensión se recogió extrayéndola por

el grifo de la columna (Figura 41) y se introdujo en la estufa a 65 °C, para acelerar el proceso de evaporación y recuperar el material.

Se repitió el mismo proceso para obtener la fracción de material con un diámetro esférico equivalente menor de 20  $\mu\text{m}$ . En este caso se trató de una fracción comprendida entre 2 y 20  $\mu\text{m}$ , puesto que la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  ya había sido extraída. Para ello, al material en suspensión sobrante en las columnas de decantación se le añadió nuevamente agua hasta alcanzar una altura de 20 cm por encima del grifo. El tiempo de espera necesario para la extracción de esta fracción según la ley de Stokes, con esta altura de la columna fue de 10 minutos. El anterior proceso de extracción y secado se repitió.

Una vez secado en estufa el material en suspensión extraído, las partículas arcillosas aparecen adheridas entre sí, por lo que es necesario molerlas ligeramente en mortero de ágata para disgregarlas. Tras la obtención del material en polvo, los agregados orientados se prepararon en portamuestras de 4x4 cm en el caso del material de la columna CG3, con una proporción de arcilla de 5 mg/cm<sup>2</sup> de portamuestras y 3 mL de agua desionizada. El material de la columna TBT500 y TBT1500 se preparó en portamuestras de 2,8x4,6 cm, utilizando la misma proporción de arcilla por superficie y empleando 2,4 mL de agua desionizada. Una vez añadida el agua al material en tubos de ensayo el proceso de disgregación se completó con el uso del baño de ultrasonidos durante 4 minutos. Tras esto, el líquido con el material en suspensión se vertió sobre los portamuestras (Figura 42). Transcurridas 24 horas secando en condiciones ambiente el agua se evaporó, permaneciendo el sólido en una fina y homogénea capa adherida al portamuestras.



Figura 42.- Proceso de preparación de los agregados orientados

Una vez obtenidos los agregados orientados, se procede a su análisis de DRX. Al igual que en el caso de la muestra en polvo, el difractómetro utilizado para las muestras del ensayo CG3 fue

un Siemens D-500, y las muestras fueron rodadas entre  $2$  y  $35^\circ 2\theta$ . Para las muestras del ensayo TBT500 y TBT1500 se empleó el equipo Philips X'Pert-MPD, analizando las muestras entre  $2$  y  $20^\circ 2\theta$ . El resto de las condiciones experimentales es idéntico a las descritas en secciones anteriores para ambos equipos.

Este proceso de preparación se realiza tanto para la fracción comprendida entre  $2$  y  $20\ \mu\text{m}$ , como para la menor de  $2\ \mu\text{m}$  en las 24 secciones extraídas de la columna de bentonita CG3, y en una muestra de bentonita FEBEX de partida utilizada para el ensayo. Igualmente, se llevó a cabo para ambas fracciones en 9 de las 10 secciones de la columna TBT500 y en todas las de la TBT1500 y por duplicado en la muestra de partida MX-80. Para diferenciar la presencia de esmectita de la de clorita, dado que secadas al aire presentan un espaciado basal similar, se realizó sobre los agregados orientados un tratamiento térmico. La clorita no presenta agua en la interlámina, sino otra capa octaédrica. Por tanto, el calentamiento no alterará el resultado del difractograma, mientras que, en el caso de la esmectita, se reducirá el valor del espaciado basal a unos  $10\ \text{\AA}$ . El proceso consiste en calentar las muestras preparadas en agregados orientados en una mufla a  $550\ ^\circ\text{C}$ , durante 2 horas. Los análisis de difracción sobre las muestras sometidas a este tratamiento se realizaron únicamente en las 24 secciones de la columna de bentonita CG3, en ambas fracciones de partícula. El difractómetro utilizado fue nuevamente un Siemens D-500, y las muestras se rodaron entre  $2$  y  $18^\circ 2\theta$ .

El tratamiento térmico produce el mismo efecto sobre la esmectita que sobre la vermiculita, dado que también posee agua en su interlámina. Es necesaria la preparación y análisis de las muestras con etilén-glicol para diferenciarlos, puesto que también presentan un espaciado basal original similar. Para este tratamiento los agregados orientados se colocaron en cápsulas cerradas, con un pequeño recipiente en su interior relleno de etilén-glicol. Estas cápsulas se introdujeron en estufa a  $65\ ^\circ\text{C}$ , durante 48 horas. La molécula de etilén-glicol tiene mayor tamaño que la de agua, y penetra con facilidad en la interlámina de la esmectita, no así en la de la vermiculita. Por tanto, el difractograma generado por la vermiculita será igual al que daría sin el tratamiento, mientras que el de la esmectita mostrará un espaciado basal mayor (en torno a  $17\ \text{\AA}$ ). El difractómetro utilizado para las muestras de la columna CG3 y la bentonita FEBEX de partida fue un Siemens D-500, siendo rodadas las 24 secciones en los 2 tamaños de partícula seleccionados entre  $2$  y  $25^\circ 2\theta$ . Las muestras de la columna TBT500, TBT1500, así como la bentonita de partida MX-80 fueron rodadas entre  $2$  y  $20^\circ 2\theta$  en un equipo Philips X'Pert-MPD.

### 4.3.5 Geoquímica

Tras el tratamiento termo-hidráulico de las columnas TBT500 y TBT1500 se determinaron diferentes aspectos de la geoquímica de las mismas, así como de la bentonita MX-80 sin tratar, cuyos valores se tomaron como iniciales.

El agua desionizada empleada durante la hidratación del ensayo TBT1500 se encontraba en una botella ámbar de borosilicato de 1 L. Tras el ensayo se determinó la composición del agua sobrante en la botella para comprobar si se había visto alterada durante la duración del mismo.

Tanto para la determinación de las sales solubles como para los cationes intercambiables se emplearon dos métodos distintos con el fin de determinar la idoneidad de dichos procedimientos.

#### 4.3.5.1 *Determinación de la capacidad de intercambio catiónico*

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una propiedad de las arcillas que hace referencia a la posibilidad que tienen estos materiales de sustituir ciertos cationes presentes en su interlámina por otros presentes en disolución. Se podría definir por tanto como la carga negativa permanente total del mineral arcilloso (Bradbury y Baeyens, 2009). Esto es causado por las sustituciones isomorfas en las capas tetraédricas y octaédricas de unos cationes por otros de menor valencia, lo que deja una carga neta negativa. Esta carga se neutraliza con cationes que rodean las unidades T-O-T y pueden sufrir intercambios estequiométricos con cationes en una solución en contacto con el material (Grim, 1953; Van Olphen, 1963).

Para la determinación de la CIC se ha utilizado una técnica basada en la sustitución de los cationes intercambiables por cationes de  $\text{Cu}^+$ . El  $\text{Cu}^+$  en disolución absorbe la radiación a 620 nm de longitud de onda. Al poner una disolución con  $\text{Cu}^+$  en contacto con la arcilla, este catión sustituye a los presentes en la interlámina, y por tanto disminuye su propia concentración en la disolución resultante. Esta hace que la absorbancia de la radiación disminuya. Relacionando la absorbancia de la disolución de  $\text{Cu}^+$  inicial y de la disolución obtenida tras el intercambio catiónico con las muestras, se consigue el valor de la CIC del material.

Para realizar la medida del CIC la muestra se seca en estufa a 110 °C y se muele en mortero de ágata. Empleando 200 mg de muestra se añaden 50 mL de agua desionizada, poniendo el

material en suspensión mediante un agitador magnético mientras se añaden 10 mL de solución del complejo de  $\text{Cu}^+$ . A partir del momento en que se añade dicha solución, se mantiene en agitación durante 3 minutos, tras lo cual se centrifuga la muestra durante 3 minutos a 13000 r.p.m. y se extrae la solución sobrenadante pasándola por un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ . Esta solución sobrenadante será la que se analice, mientras que, como blanco para los análisis se emplea una disolución con 50 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 10 mL de solución de complejo de  $\text{Cu}^+$ .

En la realización de las medidas se utiliza un espectrofotómetro, ajustando su frecuencia de radiación a 620 nm. En una de las cubetas de cristal del espectrofotómetro se coloca la disolución del blanco y se realiza la medición de su absorbancia ( $E_b$ ). La solución sobrenadante de las muestras se pone en otra cubeta del espectrofotómetro y se lleva a cabo su medida ( $E_m$ ). Este paso se repite para cada muestra, midiendo primero el blanco y luego el sobrenadante de cada muestra.

El valor de la CIC se calcula con referencia al peso de arcilla seco según la siguiente fórmula:

$$CIC(\text{mmol}/100\text{g}) = (E_b - E_m) \cdot 100 / E_b$$

Ecuación 18

Estos análisis se han llevado a cabo en muestras procedentes de la columna de bentonita del ensayo TBT500, TBT1500 y en la muestra de partida MX-80.

#### 4.3.5.2 Determinación de los cationes intercambiables

Los cationes intercambiables (CI) son los cationes presentes en el complejo de intercambio catiónico, en este caso se trata de identificar cuáles son los cationes presentes y su cuantificación. Esta determinación es importante ya que la presencia de unos determinados cationes u otros puede afectar a propiedades como la capacidad de hinchamiento de la bentonita, su presión de hinchamiento, etc.

Esta determinación se ha realizado mediante dos métodos. Ambos se basan en la sustitución de éstos por un catión índice presente en una solución acuosa que se aplica al material a determinar. Las soluciones utilizadas habitualmente para realizar los desplazamientos de los cationes de la bentonita son acetato amónico 1 N, cloruro amónico 1 N, nitrato amónico 1 N y nitrato de cesio 0,5 N, aunque es preferible no utilizar soluciones cloruradas ya que pueden formarse complejos (Sposito *et al.* 1983). El pH de las disoluciones desplazantes es



normalmente 7,0 pudiendo utilizarse un pH 8,2 para evitar la disolución de carbonatos y sulfatos.

#### Procedimiento CI1:

La disolución utilizada en estos análisis fue el nitrato de cesio 0,5 N (pH medido 7,1). El  $\text{Cs}^+$  de la disolución reemplaza a los cationes de la interlámina, pasando éstos a la disolución acuosa.

- La muestra se secó en estufa a  $110^{\circ}\text{C}$  y se molió en mortero de ágata.
- Se pesaron 5 g de muestra en un bote de centrifuga y se le añadieron 40 mL de nitrato de cesio 0,5 N ( $\text{Cs NO}_3$ ) (relación S:L=1:8).
- Los botes se colocaron en un agitador rotativo durante 24 horas.
- Tras el agitado, los botes se pusieron en la centrifuga durante 20 minutos a 15.500 r.p.m.
- Se recogió el líquido sobrenadante mediante una jeringuilla y se pasó a través de un filtro de  $0,45\ \mu\text{m}$ .
- El líquido filtrado se guardó en botes de plástico en la nevera hasta su análisis.

El equipo empleado para los análisis de los iones presentes en el extracto acuoso fue un cromatógrafo modelo Metrohm “861 advanced compact IC”. Este equipo está calibrado para determinar la presencia de las siguientes especies iónicas:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . El límite de detección del equipo está estimado en 0,1 ppm.

#### Procedimiento CI2:

En estos análisis se empleó nitrato de cesio 0,5 N, ajustando su pH a 8,2 con el fin de evitar la disolución de carbonatos.

- La muestra se molió en mortero de ágata sin secar en estufa. Se determinó la humedad de la misma ya que es necesaria para calcular el peso seco de la muestra y volumen de agua empleado.
- Se pesaron 2,5 g de muestra en un bote de centrifuga y se añadieron 40 mL de nitrato de cesio 0,5 N ( $\text{Cs NO}_3$ ) (relación S:L=1:16).
- Los botes de centrifuga se colocaron en un agitador rotativo durante 24 horas.
- Tras el agitado, los botes se centrifugaron durante 30 minutos a 15.500 r.p.m.
- Se recogió el líquido sobrenadante en botes de plástico, pasándolo a través de papel de filtro para evitar la entrada de partículas sólidas.

- Las muestras se conservaron en nevera a 4 °C hasta el momento de su análisis químico, en el cual se determinaron el pH, los aniones y cationes solubles.

Mediante un ICP de masas (Jobin Yvon JY48-JY38) se analizaron las concentraciones de Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, y Zn. Por espectrofotometría de llama (Perkin Elmer 2280) las de Na y K.

Estos análisis según ambas metodologías se han llevado a cabo en muestras procedentes del ensayo TBT500, TBT1500, así como en la muestra de partida MX-80.

### *4.3.5.3 Determinación del contenido en sales solubles*

Como se ha mencionado, la bentonita es una roca formada principalmente por minerales arcillosos del grupo de la esmectita y en menor medida presenta cuarzo, feldespatos, etc. Entre las fases minoritarias están presentes diversos tipos de sales solubles (SS), que en función de la humedad de la bentonita estarán en fase sólida o formando parte de la solución del agua de poro. Se consideran sales solubles a aquellas que poseen una solubilidad por encima del yeso, aproximadamente 2,4 g/L a 20 °C. La determinación de éstas se realizó mediante extractos acuosos, que propician su disolución en caso de que estén en fase sólida. Para ello se han empleado dos procedimientos que se describen a continuación.

#### *Procedimiento SS1*

- La muestra se secó en estufa a 110 °C y se molió en mortero de ágata.
- Se pesaron 5 g de muestra en un tubo de centrifuga, añadiendo 40 mL de H<sub>2</sub>O desionizada (relación S:L=1:8) y se puso en agitador rotativo durante 24 horas.
- Se centrifugó en torno a las 15.500 r.p.m. durante 30 minutos.
- El líquido sobrenadante se pasó por un filtro de 0,45 µm.
- Se introdujo en botes de plástico y se mantuvo en nevera hasta su análisis.

El pH de la disolución acuosa se determinó mediante un pH-metro modelo “Orion 4 star” de la marca Thermo Scientific. También se midió la conductividad eléctrica del extracto empleando un conductímetro. La medida de los iones presentes en el extracto acuoso se realizó mediante el mismo cromatógrafo empleado en el procedimiento de cationes intercambiables CI1. Mientras que el contenido en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> se calculó como alcalinidad total, realizando un

balance entre el contenido total de cationes y el de aniones, asumiendo el defecto de aniones como la alcalinidad de la muestra.

#### Procedimiento SS2

- La muestra se molió en mortero de ágata sin secar en estufa. Se determinó la humedad de la misma ya que posteriormente se utiliza este dato para los cálculos del peso de la muestra y volumen de agua.
- Se pesaron 2,5 g de muestra en un tubo de centrifuga y se añadieron 40 mL de H<sub>2</sub>O desionizada (relación S:L=1:16). Posteriormente se puso en agitador rotativo o de vaivén durante 48 horas.
- Se centrifugó a 15.000 r.p.m. durante 30 minutos.
- Se decantó el sobrenadante en una jeringuilla con filtro de jeringuilla de 0,22 µm, vertiéndolo en un frasco con tapa y referenciado. Cuando el sobrenadante filtró correctamente se volvió a centrifugar nuevamente.
- Las muestras se conservaron en nevera a 4 °C hasta el momento de su análisis químico, en el cual se determinaron el pH, los aniones y cationes solubles.

Mediante ICP de masas (Jobin Yvon JY48-JY38) se determinaron los siguientes elementos: Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sr, Ti, V, y Zn, mientras que por espectrofotometría de llama se determinó el Na y el K. Se empleó la cromatografía iónica para la obtención del Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y por valoración potenciométrica se calculó la alcalinidad de los extractos.

La determinación del contenido en sales solubles según ambas metodologías se ha realizado en muestras procedentes del ensayo TBT500 y TBT1500, así como en la muestra de partida MX-80.

#### 4.4 Modelización geoquímica del agua de poro de los ensayos TBT

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido desarrollar una metodología para obtener una aproximación de las concentraciones del agua de poro a lo largo de las columnas de bentonita compactada de los ensayos TBT. Los cálculos para dicha determinación se realizan mediante el software de modelización geoquímica PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) a partir de los resultados obtenidos para las sales solubles en el extracto acuoso y teniendo en cuenta las

condiciones de temperatura, humedad y densidad seca que presenta la columna de bentonita en cada sección específica al finalizar el ensayo.

Para llevar a cabo el cálculo de la concentración del agua de poro, en primer lugar, se recalcularon las sales solubles obtenidas a partir del extracto acuoso de las distintas secciones de la columna, a partir de la relación real sólido/líquido. Es decir, convirtiendo las concentraciones medidas en función del volumen del agua libre en los poros de la muestra compactada. Esta agua libre es función de la densidad seca a la que está compactada la muestra ( $\rho_d$ ) y de la humedad que presenta ( $w$ ).

La densidad seca no sólo influye en el grado de saturación de la muestra, sino también en la distribución de la porosidad y por tanto en el volumen del agua de poro o agua libre. Para calcular el porcentaje de porosidad que alberga al agua de poro se utilizaron datos tomados de Muurinen *et al.* (1987), que relacionan la densidad seca de compactación con la porosidad libre en la bentonita MX-80 que se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12.- Valores para la porosidad libre en función de la densidad seca de compactación (Muurinen *et al.*, 1987)

Densidad seca (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad total	Porosidad “agua libre”
1,2	0,55	0,06
1,5	0,45	10,03
1,8	0,30	0,004
2,1	0,25	0,003

Puesto que no todas las muestras se hallaban saturadas, la porosidad libre no estará completamente ocupada por agua en todas. Para los cálculos que se llevaron a cabo, se asumió que la relación de porosidad libre respecto a la total es la misma que la relación del agua libre y la total. Por tanto, mediante la humedad de la muestra y el porcentaje de poro libre se calculó el volumen de agua de poro o libre.

Interpolando los datos de la Tabla 12 se obtuvieron los porcentajes de porosidad libre para cada muestra analizada, a partir de su densidad seca. Con estos valores y los de humedad para cada muestra se determinó el volumen de agua libre según la siguiente expresión:

$$w_1 (\%) = (w \cdot n_1)/100$$

Ecuación 19

Donde  $w_1$  es el porcentaje de agua presente en la porosidad libre,  $w$  es la humedad de la muestra, y  $n_1$  es el porcentaje de la porosidad libre. Con este porcentaje de agua libre obtenido

se recalcularon los valores de concentración medidos en el extracto acuoso para obtener las concentraciones en el agua de poro. Para ello se dividió la concentración de cada ion en el extracto acuoso entre el porcentaje de agua de poro, multiplicándolo a su vez por 100. El resultado indica unos valores de concentración muy elevados en el agua de poro para los diferentes iones, por tanto, esta disolución teórica estaría sobresaturada en varias especies iónicas. Para calcular las concentraciones en el agua de poro a partir de esta solución sobresaturada, se empleó el software geoquímico PHREEQC, mediante el cual se recalcularon las concentraciones de los iones en el agua de poro en función de las constantes de equilibrio de diversas fases minerales con la disolución obtenida. Para una aproximación más real a las concentraciones existentes durante el ensayo se realizan los cálculos teniendo en cuenta la temperatura a la que se encontraba cada muestra durante el ensayo. La temperatura en cada sección de las columnas se aproximó por interpolación de los valores obtenidos en los tres sensores de temperatura de las columnas y las temperaturas aplicadas en los extremos de ésta, es decir, 30 y 140 °C (Figura 45).

Otro parámetro importante para la modelización es el pH. Dado que las medidas de este parámetro realizadas en los extractos acuosos están condicionadas por la técnica analítica, debido por ejemplo a las variaciones en las relaciones sólido/líquido que implica y a los cambios en las presiones parciales de CO<sub>2</sub> durante la extracción, se empleó para todas las secciones un valor de pH igual a 8. Este valor se ha tomado a partir de las observaciones de Bradbury y Baeyens (2009), que indican que debido al alto potencial de tamponamiento de las posiciones anfotéricas en los bordes de los cristalitos de esmectita, los posibles cambios de pH son contrarrestados mediante protonación o deprotonación de dichas posiciones. Este gran potencial tampón se ve favorecido por la baja relación líquido/sólido en la bentonita compactada.

Los valores empleados para la temperatura en cada sección, así como el porcentaje de agua libre calculado teniendo en cuenta la humedad de la muestra y su densidad se recogen en los informes (Gómez-Espina y Villar, 2010 y 2013). A la muestra de partida con la cual se comparan los valores de las secciones de las columnas se le asignó una temperatura de 23 °C y una humedad del 9,6%, valores en torno a los que se encuentra la muestra en polvo en el laboratorio. Y el valor de la densidad seca fue de 1,70 g/cm<sup>3</sup>, ya que es el valor de compactación inicial de la bentonita en el ensayo.

El cálculo de las concentraciones mediante el programa PHREEQC requirió dos pasos. En primer lugar, se introdujeron en el programa los datos de la concentración de los iones en la

disolución reconcentrada, así como la temperatura de cada sección y el pH, y se ejecutó, obteniéndose todas las fases minerales en las cuales la disolución estaría sobresaturada. Conociendo estas fases, en un segundo paso se ejecutó nuevamente el programa indicando que la disolución debe estar en equilibrio con dichas fases en las cuales estaba sobresaturada y que se consideran sales solubles, indicando que el equilibrio sólo se da por precipitación de éstas a partir de la concentración inicial. Finalmente se obtuvo la concentración del agua de poro y las fases minerales que estarían en equilibrio con dicha agua. La base de datos utilizada para los cálculos es la “Ilnl” (Parkhurst y Appelo, 1999), dado que es la más indicada para disoluciones a altas temperaturas, como las alcanzadas en los ensayos TBT (hasta los 140 °C). En la sección más próxima al calentador, el programa no procesó los datos dada la alta concentración de los iones, especialmente del  $\text{Cl}^-$  y del  $\text{Na}^+$ . Para esta sección se procedió al cálculo de forma inversa, introduciendo las fases minerales en equilibrio, acordes con los iones presentes, así como la temperatura y el pH de la misma. Finalmente, estos resultados se cotejaron con los valores medidos y con el resto de las secciones para confirmar su validez. Los datos de sales solubles empleados para realizar estos cálculos fueron los de los extractos acuosos obtenidos mediante el procedimiento SS1.



## 5 PUBLICACIONES ORIGINALES

### 5.1 Efecto del tratamiento termo-hidráulico en la bentonita MX-80

#### 5.1.1 Resumen

Los ensayos de laboratorio termo-hidráulicos a mediana escala permiten someter a la bentonita a condiciones térmicas e hidráulicas próximas a las de la barrera de ingeniería de un almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad, siendo ensayos relativamente sencillos de llevar a cabo y sin un elevado costo. El análisis de los mismos puede aportar valiosos datos en periodos de tiempo relativamente cortos, los cuales sirven para apoyar resultados obtenidos en ensayos a gran escala a la vez que aportan información para realizar trabajos de modelización del comportamiento de estos repositorios a largo plazo.

En este apartado se recopilan tres publicaciones realizadas relativas a los ensayos termo-hidráulicos efectuados con la bentonita MX-80. Las características de esta arcilla fueron expuestas en el capítulo “Material” (apartado 3.2). Por otro lado, las características de los ensayos termo-hidráulicos referidos a estas publicaciones, denominados TBT500 y TBT1500, fueron explicadas en el apartado 4.2.1.2, mientras que las determinaciones y análisis realizados en la bentonita a partir de los mismos se recogen en el capítulo “Metodología” (apartados 4.3.1 y 4.3). Las características generales de estos dos ensayos fueron similares, siendo la principal diferencia entre ambos el tiempo durante el cual estuvieron en marcha, correspondiente a aproximadamente 500 y 1500 días respectivamente. Esto permitió analizar la evolución en el tiempo de los cambios que el tratamiento causó en la bentonita compactada.

Con el fin de equiparar estos ensayos a escala intermedia con el ensayo in situ TBT a escala real, cuyas características se expusieron anteriormente (2.5.2), las propiedades de los mismos, tales como densidad seca y humedad inicial de las columnas se mantuvieron próximas a las de los bloques empleados en el ensayo a gran escala. A su vez, la temperatura del calentador en la columna (140 °C), es similar a la empleada en dicho ensayo. La diferencia más notoria correspondió a la hidratación aplicada en el material, ya que en estos ensayos se empleó agua desionizada, mientras que en el ensayo a gran escala la hidratación tuvo lugar a partir de las aguas subterráneas naturales que circulaban por el macizo rocoso, de mayor salinidad.



Al finalizar ambos ensayos se observó la aparición de un importante gradiente de humedad a lo largo de la columna, disminuyendo desde la zona de hidratación hacia el calentador, acompañado a su vez de un gradiente en la densidad seca inverso al primero. Este efecto se vio acentuado por el tiempo de duración del ensayo. La hidratación produjo a la par modificaciones en la microestructura asociadas a esos gradientes. Mineralógicamente se advirtió una disminución del porcentaje de esmectita respecto al valor inicial, junto con un aumento del porcentaje de illita interestratificada. Esto se relacionó con procesos de disolución coloidal de la esmectita, más importantes en las regiones más hidratadas de las columnas y con la duración del ensayo. También tuvo lugar un aumento de sales solubles en el agua de poro respecto a la muestra de partida, especialmente en el ensayo de mayor duración. Lo cual ha sido atribuido a la disolución de minerales poco solubles provocada por el aumento del contenido de agua presente en los poros y a la pérdida de posiciones intercambiables observada en la esmectita. Dichas sales solubles sufrieron un transporte advectivo asociado al flujo de la hidratación, siendo la movilidad del sodio, calcio, magnesio y sulfato similar entre sí y a su vez menor que la del potasio y cloruro. El complejo de cambio de la esmectita también se vio ligeramente modificado, sin llegar a darse variaciones de gran importancia.

### **5.1.2 Contribución 1: “Geochemical and mineralogical changes in compacted MX-80 bentonite submitted to heat and water gradients”**

El artículo correspondiente a este apartado fue publicado en 2010 en la revista Applied Clay Science, editada por Elsevier Science BV y con un índice de impacto según datos de la edición 2010 de Journal Citation Reports (JCR) de 2,303. Applied Clay Science se encuentra ubicada en el cuartil Q1 en la categoría “Materials Science, Multidisciplinary” y en “Mineralogy”, y en el cuartil Q2 en la categoría “Chemistry, Physical”. El artículo ha sido citado 26 veces según Scholar Google, 15 de las cuales corresponden a revistas indexadas por Web of Science (WoS).

El mencionado artículo fue realizado en base a los datos obtenidos a partir del ensayo termo-hidráulico TBT500. El propósito del mismo fue conocer el comportamiento de la bentonita MX-80 en un estadio incipiente del tratamiento termo-hidráulico, en unas condiciones similares a las de un AGP, permitiendo desarrollar una serie de objetivos específicos como:

- ✓ Realizar una caracterización de la bentonita MX-80 respecto a su mineralogía y geoquímica a partir de la cual se llevaron a cabo los ensayos termo-hidráulicos, permitiendo comparar los resultados con los obtenidos en las muestras resultantes tras finalizar el ensayo.

- ✓ Comprobar el tiempo de estabilización del gradiente térmico en la columna de bentonita con las condiciones térmicas impuestas en la misma.
- ✓ Determinar el efecto del gradiente térmico presente en la columna sobre la distribución del agua en ésta.
- ✓ Comprobar el grado de saturación de la bentonita compactada alcanzado al finalizar el ensayo.
- ✓ Medir los cambios en la densidad seca de la arcilla respecto a los valores de fabricación causados por el calentamiento y por la hidratación de la columna.
- ✓ Determinar el efecto de la hidratación y temperatura sobre la mineralogía de la bentonita MX-80.
- ✓ El efecto del tiempo del tratamiento termo-hidráulico en el complejo de cambio de la arcilla.
- ✓ Determinar la distribución de las sales solubles, modificada a causa de los distintos procesos que tienen lugar en el interior de la columna durante el ensayo.
- ✓ Establecer si el tratamiento termo-hidráulico genera un efecto negativo en la capacidad de hinchamiento de la arcilla.

Otro de los objetivos principales fue diseñar un método a partir de modelización computacional, que permitiera obtener una aproximación, por un lado, de las sales precipitadas presentes a lo largo de la columna de bentonita y, por otro lado, del contenido en sales disueltas en el agua de poro que circula por la misma. El motivo para desarrollar esta sistemática es que no existe un método que permita realizar directamente estas medidas y, generalmente, la composición del agua de poro se estima mediante un modelado basado en la mineralogía global de la arcilla, asumiendo el equilibrio de los iones con ciertas fases minerales de la bentonita o bien, se realizan análisis del agua extraída de la arcilla mediante squeezing, los cuales tienen ciertas limitaciones ya que el proceso de extracción puede provocar la oxidación y disolución de minerales accesorios, desgasificación de CO<sub>2</sub> y fraccionamiento químico, además, la extracción del agua de la interlámina podría producir una dilución del agua de poro (Pearson *et al.* 2003). Por otro lado, la extracción no se puede llevar a cabo por este método en aquellas muestras que presentan una humedad muy baja, como es el caso de diversas secciones de la columna de bentonita en estos ensayos. Asimismo, las condiciones de temperatura del agua de poro en la columna se ven modificadas durante su extracción. Por otro lado, las sales cristalizadas están en concentraciones tan bajas respecto a la muestra total que generalmente no se identifica su presencia mediante la técnica de difracción de rayos X,

además que las condiciones en las que se llevan a cabo estos análisis varían respecto a las condiciones de humedad y temperatura del ensayo.

La metodología propuesta para este fin se realizó en base a los datos obtenidos de sales solubles en extractos acuosos de las distintas secciones de la columna. Para ello se recalculó la concentración de los solutos teniendo en cuenta la densidad seca de la muestra ( $\rho_d$ ) y la humedad que presenta ( $w$ ) cada sección. Estos valores de disolución obtenidos corresponderían a los presentes en el agua de poro, sin embargo, no serían reales, ya que presentan un alto grado de sobresaturación. Para estimar las concentraciones reales en el agua de poro se recalculan dichos valores mediante el software modelización geoquímica PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999), a partir de las constantes de equilibrio de diversas fases minerales que posee en sus bases de datos. Para una mejor aproximación, los cálculos se realizaron teniendo en cuenta la temperatura a la que se encontraba cada sección de la columna durante el ensayo. La sistemática en detalle de este procedimiento se explica en el capítulo “Metodología” (4.4).

Se presenta este procedimiento como una metodología original que puede aportar resultados más precisos que otras aproximaciones realizadas para el cálculo de la composición del agua de poro de la bentonita compactada.

### **5.1.3 Contribución 2: “Effects of heat and humidity gradients on MX-80 bentonite geochemistry and mineralogy”**

El presente artículo fue publicado en 2015 en la revista Applied Clay Science, editada por Elsevier Science BV. Esta revista presentó un índice de impacto en el año de publicación según Journal Citation Reports de 2,586. Como ya se mencionó, Applied Clay Science se encuentra considerada en el cuartil Q1 en la categoría “Materials Science, Multidisciplinary” y en “Mineralogy”, y en el cuartil Q2 en la categoría “Chemistry, Physical”. Hasta la fecha, el artículo ha sido citado 9 veces según Scholar Google, 4 de las cuales corresponden a revistas indexadas por WoS.

Este artículo ha sido elaborado con los resultados conseguidos con el segundo ensayo termo-hidráulico a escala intermedia realizado con la bentonita MX-80, el cual tuvo una duración aproximada de 1500 días. Tanto el diseño del ensayo TBT1500 como las determinaciones llevadas a cabo en este fueron similares a las del ensayo previo, ambos detallados en el capítulo “Metodología” (4.2.1.2).

Los objetivos que se pretendían alcanzar con la realización de este ensayo, siendo igualmente a una escala de tiempo corta, pero con una diferencia significativa respecto al anterior, consistían principalmente en evaluar el desempeño de la bentonita MX-80 sometida a las condiciones de un AGP en las etapas iniciales del mismo. Los objetivos específicos del mismo fueron los siguientes:

- ✓ Asentar las observaciones obtenidas a partir del ensayo equivalente de menor duración (TBT500) y validar los datos obtenidos a partir del mismo.
- ✓ Determinar el comportamiento de la columna de bentonita en un AGP en un periodo mayor al ensayo previo.
- ✓ Valorar la metodología de análisis químico empleada en el primer ensayo, así como una nueva metodología, con el fin de definir las técnicas más adecuadas para futuros trabajos.
- ✓ Confirmar el periodo de estabilización del gradiente térmico en la columna de arcilla MX-80 con las condiciones del tratamiento termo-hidráulico.
- ✓ Establecer el efecto del gradiente térmico en la distribución de la humedad en la columna a lo largo del ensayo.
- ✓ Medir las variaciones en la densidad seca de la arcilla que la duración del tratamiento termo-hidráulico provocó en la columna.
- ✓ Determinar el grado de saturación final de la arcilla por efecto de los procesos de hidratación y calentamiento.
- ✓ Evaluar los procesos de disolución coloidal observados en la esmectita.
- ✓ Determinar los cambios en la mineralogía de la bentonita durante el ensayo.
- ✓ Validar la metodología empleada para la estimación de las sales solubles y el agua de poro diseñada para el ensayo previo.
- ✓ Medir las variaciones en el complejo de cambio catiónico de la esmectita a raíz del tratamiento.
- ✓ Comprobar los cambios en la distribución de las sales solubles a lo largo de la columna de arcilla compactada.
- ✓ Confirmar si el tratamiento térmico e hidráulico tienen algún tipo de efecto limitante en la capacidad de hinchamiento de la bentonita.

### 5.1.4 Contribución 3: “Time evolution of MX-80 bentonite geochemistry under thermo-hydraulic gradients”

El presente artículo se publicó en 2016 en la revista Clay Minerals, editada por la Mineralogical Society. La revista cuenta con un índice de impacto según la JCR de 1,219. El artículo cuenta con 3 citas hasta la fecha en revistas indexadas en WoS y Scopus.

En este último artículo se hizo una comparación entre el estado de la columna de bentonita de los dos ensayos termo-hidráulicos realizados. El objetivo principal del mismo fue determinar el efecto del tiempo de tratamiento termo-hidráulico en la posible barrera de arcilla MX-80, obteniendo información respecto a los cambios inducidos por dicho tratamiento en sus propiedades físico-químicas. Se pudo evaluar así:

- ✓ La variación en el tiempo del gradiente térmico debido a la hidratación de la columna de bentonita.
- ✓ La evolución de las etapas iniciales del gradiente hidráulico, con los cambios que este induce en la humedad de la arcilla.
- ✓ Los cambios en la densidad seca de la arcilla generados por la hidratación y deshidratación de la montmorillonita asociados a las mencionadas variaciones de humedad.
- ✓ Las transformaciones en la mineralogía relacionadas con la duración de la actividad hidrotermal, como los procesos de disolución de la esmectita, variaciones en los porcentajes de illita/esmectita, sustituciones isomórficas, etc.
- ✓ El efecto del tiempo del tratamiento termo-hidráulico en el complejo de cambio de la arcilla.
- ✓ El avance del frente salino, es decir, de los cambios en la composición del agua de poro a lo largo de la columna debidos a la disolución/precipitación de especies minerales, movilización advectiva de las sales, etc.
- ✓ El efecto de todas las modificaciones sufridas en la bentonita MX-80 debidas al tratamiento termo-hidráulico en su capacidad de hinchamiento.

Para la realización de este artículo también se han recopilado los resultados obtenidos para las sales solubles y cationes intercambiables de la columna correspondiente al ensayo TBT500, realizados mediante los nuevos procedimientos definidos para la TBT1500, los cuales fueron explicados en el capítulo “Metodología”. Esto se llevó a cabo con el fin de valorar los resultados de ambos ensayos según las mismas metodologías y, a su vez, observar los efectos de la disolución coloidal en la esmectita causada por el tratamiento termo-hidráulico, que no

son observables mediante la metodología de análisis químico de cationes intercambiables llevada a cabo inicialmente.

Asimismo, tras observar los procesos de disolución coloidal que tuvieron lugar en la columna TBT1500, se analizaron los resultados obtenidos en el primer ensayo con el objetivo de corroborar la existencia dichos procesos, cuantificarlos y evaluar su evolución en el tiempo.

### 5.1.5 Síntesis de los artículos y conclusiones

Dentro de los objetivos generales de esta tesis, la realización de estos artículos tributó al conocimiento del comportamiento y evolución de la barrera de arcilla MX-80 en las etapas iniciales del proceso de hidratación y calentamiento asociados a un AGP, específicamente a los procesos de evolución de la hidratación de la columna, gradiente térmico, cambios mineralógicos asociados a la alteración de la arcilla, movilización de las sales solubles en la columna, variaciones en las características químicas del agua de poro en equilibrio con la bentonita, etc., aportando así nuevos resultados con el fin de comparar los mismos con los ensayos realizados a gran escala y, a su vez, aportando datos necesarios para la realización de modelización computacional, única forma de validar la seguridad de un AGP a una escala de tiempo real.

La bentonita MX-80 compactada con las condiciones de densidad seca y humedad requeridas en el ensayo presentó una alta conductividad térmica, propiciando que el gradiente térmico en el interior de la columna se estabilizase rápidamente. El proceso de hidratación posterior afectó levemente a dicho gradiente, causando una ligera disminución de la temperatura en el interior de la columna debido al aumento de la conductividad térmica con la mayor humedad.

El proceso de calentamiento previo al inicio de la hidratación moviliza el agua dentro de la columna de bentonita. El tiempo necesario para alcanzar una distribución estacionaria de la humedad relativa en el interior de la columna antes del inicio de la hidratación fue muy largo. Esto se explica por la baja permeabilidad de la fase vapor en la bentonita con el grado de saturación promedio del 67 y 75 % que presentaba cada columna al inicio del ensayo.

El inicio de la hidratación modificó la distribución de humedad relativa dentro de la columna, con lo que al finalizar los ensayos se constató un importante gradiente de humedad a lo largo de la columna, acompañado de un gradiente inverso de densidad seca debido a la expansión de la bentonita hidratada y la retracción de la bentonita más seca cerca del calentador, donde la humedad final fue muy inferior al valor inicial. El proceso de hidratación se ralentizó notablemente debido a la existencia del gradiente térmico y las altas temperaturas en el

interior de la bentonita. El grado de saturación aumentó con la duración del ensayo, pero tras 1500 días aún estaba lejos del 100 %.

Al comparar los resultados de los extractos acuosos obtenidos para las celdas TBT mediante los procedimientos SS1 y SS2 (4.3.5.3) se observó que este último mostraba unos valores mucho más elevados de magnesio. Además, se determinó un gran incremento del valor promedio final en las concentraciones de aluminio, hierro y silicio respecto de la muestra de partida, especialmente en el ensayo de 1500 días de duración. Relacionando el contenido de estos 4 elementos entre sí se observó una correspondencia directa entre ellos, la cual se ajustaba con la fórmula estructural de la esmectita presente en la bentonita MX-80. Se interpretó que esto correspondía a procesos de disolución coloidal de la esmectita durante el tratamiento, lo cual se veía apoyado por el aumento de las concentraciones en la zona de hidratación y con la mayor duración del ensayo.

A partir de las concentraciones de aluminio y hierro obtenidas en los extractos acuosos con el método SS2 (4.3.5.3) y del contenido de estos elementos según la fórmula estructural determinada por Montes-H *et al.* (2003) (Fórmula 4) se calculó la concentración de los coloides de esmectita en cada sección de las columnas. No se empleó para dicho cálculo el magnesio, puesto que también está presente como catión intercambiable en la interlámina, ni el silicio, ya que puede estar involucrado en procesos de disolución/precipitación. La concentración coloidal se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$C_c = \frac{Al_m}{Al_f \cdot A_{Al}}$$

**Ecuación 20**

Donde  $C_c$  es la concentración coloidal (mmol/100g),  $Al_m$  es el contenido de aluminio en la muestra (mmol/100g),  $Al_f$  es el contenido estequiométrico de aluminio en la fórmula estructural y  $A_{Al}$  es la masa atómica del aluminio. El mismo cálculo se realiza con el Fe, promediando sus valores.

De esta forma se determinó que durante el proceso termo-hidráulico al que se sometió la bentonita compactada en estos ensayos existieron procesos de disolución coloidal de la esmectita. Se considera que, en la parte superior de la columna, donde la humedad aumentó considerablemente, tuvieron lugar estos procesos de disolución. La concentración de coloides estimada mediante PHREEQC indica un aumento junto con la humedad de la bentonita e igualmente se incrementó con la duración del ensayo. Estos coloides no muestran una movilización asociada al flujo de agua.

Asimismo, se han observado sustituciones isomórficas en la estructura de la esmectita, al menos en su capa octaédrica, donde aumentó el contenido de magnesio. Además, el análisis por difracción de rayos X mostró una disminución generalizada del porcentaje de esmectita respecto al valor inicial, más notable en las zonas más hidratadas y en el ensayo más largo. Esta disminución se vio acompañada de un incremento de las proporciones de cristobalita, feldespatos y calcita respecto al valor inicial, también más acusado en el ensayo más largo.

La cantidad de illita interestratificada aumentó hacia la zona de hidratación de las columnas, más notablemente en el ensayo más largo, probablemente como consecuencia de la disolución coloidal de las capas de esmectita.

La hidratación y el aumento generalizado de la humedad en la bentonita conllevan la disolución de minerales poco solubles presentes en la bentonita y la pérdida de posiciones intercambiables en la esmectita. Esto provoca a su vez el incremento de sales solubles respecto a la muestra de partida, especialmente en el ensayo de mayor duración. Se produce también un transporte de estos iones solubilizados hacia las zonas más calientes de la columna, siendo la movilidad del sodio, calcio, magnesio y sulfato similar entre sí y a su vez menor que la del potasio y cloruro que muestran un mayor avance.

Con el tratamiento termo-hidráulico el número de posiciones intercambiables que presenta la bentonita MX-80 se reduce ligeramente en primera instancia, si bien con la duración del mismo se revierte el proceso. En las primeras etapas se da una salida de la interlámina principalmente de  $\text{Na}^+$  y en menor medida de  $\text{Mg}^{2+}$ , de forma más notable hacia las zonas calientes. Por otro lado, el  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta en la interlámina. En estadios más avanzados, el  $\text{Mg}^{2+}$  se recupera globalmente en la interlámina, mientras que el  $\text{Na}^+$  lo hace en las zonas más hidratadas y continúa disminuyendo en las más calientes. El contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  prosigue incrementando su presencia en la interlámina.

Los procesos de advección, intercambio en la interlámina y disolución/precipitación condicionaron la composición del agua de poro a lo largo de la columna. El crecimiento del  $\text{Ca}^{2+}$  presente en las sales solubles respecto a la muestra de partida, que también aumenta como catión de cambio, probablemente esté asociado a la disolución del yeso presente en la bentonita, lo cual justificaría también el aumento de ion sulfato en las sales solubles. A su vez, este aporte de  $\text{Ca}^{2+}$  a las sales disueltas y el pH ligeramente alcalino, causaría la precipitación de calcita y la disminución de la alcalinidad observada hacia el calentador. La entrada de  $\text{Mg}^{2+}$  en la capa octaédrica se asocia a su disminución en las sales solubles. La precipitación de



calcita debida al efecto ion común con el yeso se acompaña a menudo por disolución de dolomita, dicho proceso podría ser el que ocurre en el ensayo de mayor duración, explicando así la recuperación de  $Mg^{2+}$ . El incremento del  $Na^+$  soluble parece deberse a la salida de éste como catión de cambio. Por último, el  $Cl^-$  presenta un aumento considerable respecto a su valor inicial, dicho aumento podría ser debido a la salida del  $Cl^-$  como anión de cambio o bien a disolución de otras fases indeterminadas.

A partir de los datos de las sales solubles, la densidad seca y la humedad de las muestras, y empleando el software de modelización geoquímica PHREEQC, se ha realizado una aproximación a la composición química del agua de poro para la columna de bentonita y para la muestra de partida. Observándose que el agua de poro sufre una importante evolución debido a los procesos de disolución y transporte a causa del tratamiento termo-hidráulico. La composición en la muestra de partida, con un agua de poro tipo bicarbonatada sódica, evolucionaría a lo largo de la columna desde sulfatada sódica en las zonas hidratadas a clorurada sódica en las secciones cercanas al calentador, a causa de su bajo grado de saturación.

Las transformaciones geoquímicas y mineralógicas observadas no supusieron una reducción en la capacidad de hinchamiento de la bentonita, que fue lo suficientemente alta como para deformar la celda de teflón y provocar el sellado de los dos bloques de bentonita que constituían la columna.

A la hora de comparar los datos con los del ensayo a gran escala hay que tener en cuenta que existen algunas diferencias. En primer lugar, las temperaturas a lo largo de la columna de bentonita tienden a ser más bajas debido a su geometría que favorece la dispersión lateral del calor frente al ensayo in situ. En segundo lugar, los procesos de evaporación que tuvieron lugar, que permitieron la salida de cierta cantidad de agua en fase vapor fuera de la celda por falta de estanqueidad. Por último, el tipo de agua empleada, en este caso desionizada, más reactiva que el agua subterránea del ensayo in situ y sin aporte de sales al sistema.

Finalmente, cabe concluir que el tratamiento termo-hidráulico en estas etapas incipientes del proceso no causó cambios que descarten a la bentonita MX-80 como posible material de sellado en un AGP, a la vez que se han aportado datos cuantitativos que podrían utilizarse en los modelos geoquímicos del comportamiento a largo plazo de la barrera de un AGP.

#### 5.1.6 Contribuciones 1, 2 y 3



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/clay](http://www.elsevier.com/locate/clay)

## Geochemical and mineralogical changes in compacted MX-80 bentonite submitted to heat and water gradients

R. Gómez-Espina, M.V. Villar \*

CIEMAT, Avd. Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 November 2009

Received in revised form 2 December 2009

Accepted 3 December 2009

Available online 13 December 2009

#### Keywords:

MX-80 bentonite  
Waste disposal  
Geological repository  
Engineered barriers  
Solute transport  
Exchange reactions

### ABSTRACT

A 20-cm high column of MX-80 bentonite compacted at dry density  $1.72 \text{ g/cm}^3$  with an initial water content of 16% was submitted to heating and hydration by opposite ends for 496 days (TH test). The temperature at the bottom of the column was set at  $140^\circ\text{C}$  and on top at  $30^\circ\text{C}$ , and deionised water was injected on top at a pressure of 0.01 MPa. Upon dismantling, water content, dry density, mineralogy, specific surface area, cationic exchange capacity, content of exchangeable cations, and concentration of soluble salts and pH of aqueous extracts were determined in different positions along the bentonite column. In addition, the pore water composition was modelled with a geochemical software. The test tried to simulate the conditions of an engineered barrier in a deep geological repository for high-level radioactive waste. The water intake and distribution of water content and dry density along the bentonite were conditioned by the thermal gradient. Liquid water did not penetrate into the column beyond the area in which the temperature was higher than  $100^\circ\text{C}$ . A convection cell was formed above this area, and liquid water loaded with ions and moving by advection evaporated towards cooler bentonite as it reached the area where the temperature was too high. In this area the precipitation of mineral phases took place. Advection, interlayer exchange and dissolution/precipitation processes conditioned the composition of the pore water along the column. In most of the column the pore water was  $\text{Na-SO}_4^-$ , and changed to  $\text{Na-Cl}$  type near the heater. The overall changes in cation content of the pore water could be explained by changes in the smectite interlayer and mineral phases equilibrium. The TH treatment did not cause significant alteration of the smectite or the other mineral phases of the bentonite.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The design of deep geological repositories for high-level radioactive waste (HLW) includes the construction of a barrier around the waste containers constituted by a sealing material, which is usually bentonite-based because of the low permeability, swelling capacity and retention properties of smectites. The behaviour of a HLW repository is determined by the characteristics of the design and construction of the engineered barriers and by the changes that may occur in their properties as a result of the combined effects of the heat generated by the radioactive decay of the wastes and the water and solutes supplied by the surrounding rock. For the evaluation of the long-term behaviour of the repository it is essential that the processes taking place in the near-field be understood and quantified. Laboratory tests at different scales in which the conditions of the bentonite in an engineered barrier are simulated under controlled conditions are very useful to identify and quantify these processes.

In particular, in the thermo-hydraulic tests (TH), such as the one described in this paper, the bentonite is compacted to densities similar to those in the barrier and put into cylindrical cells. It is heated on one end while hydration with deionised water takes place by the opposite end to simulate the thermal gradient created by the heat generated by the radionuclide decay and the hydraulic gradient generated by the groundwater coming from the host rock into the bentonite barrier. Similar tests have been performed by other authors (Kamland and Pusch, 1995; Cuevas et al., 1997, 2002; Poinssot et al., 1998; Martín et al., 2000; Villar et al., 2008a,b; Fernández and Villar, in press). Important bentonite water content and dry density changes were reported to have been created as a consequence of the thermal and hydraulic gradients. The geochemical processes observed were linked to the water movement and the temperature.

This study was developed in the framework of the Temperature Buffer Test (TBT project), which is a full-scale test for HLW disposal that aims at improving the current understanding of the thermo-hydro-mechanical (THM) behaviour of buffers with a temperature around and above  $100^\circ\text{C}$  during the water saturation transient. The French organisation ANDRA is running this test in cooperation with SKB (Svensk Kärnbränslehantering AB, 2005). Two electrical heaters simulating the waste containers were placed in a vertical hole drilled

\* Corresponding author. Tel.: +34 9136466391; fax: +34 913466542.  
E-mail addresses: [roberto.gomez@ciemat.es](mailto:roberto.gomez@ciemat.es) (R. Gómez-Espina),  
[mv.villar@ciemat.es](mailto:mv.villar@ciemat.es) (M.V. Villar).

**Table 1**

Solubilised elements and pH in a 1:8 aqueous extract (meq/100 g, dried at 110 °C).

pH	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
9.2	0.16	5.1	3.5	0.7	9.3	0.09	0.09	0.5

in granitic rock. The heaters are surrounded by annular blocks of MX-80 bentonite. To manufacture the blocks, water was added to the bentonite until reaching a water content of 17.5% and it was compacted at dry densities of 1.69 and 1.79 g/cm<sup>3</sup> (Hökmark and Fålh, 2003). In this way the initial degree of saturation of the barrier was very high. The TH test analysed in this paper was designed to reproduce these conditions.

## 2. Material

The MX-80 bentonite was extracted from Wyoming (USA), and was selected in many HLW disposal concepts as backfilling and sealing material. It was supplied in the form of powder homoionised to sodium (SKB reports, Müller-Vonmoss and Kahr, 1983; Madsen, 1998). The MX-80 batch used in this investigation was composed mainly by montmorillonite (83%) and it also contained quartz (4%), feldspars (7%), cristobalite (6%) and smaller quantities of calcite, gypsum, dolomite, halite and pyrite. The smectitic phases were actually made up of a smectite–illite mixed layer, with 4–5% of illite layers. The number of stacked TOT layers in the smectite was 6 or 7 depending on the particle size. Table 1 shows the elements solubilised in an aqueous extract of dry solid:liquid ratio 1:8. The CEC was 65 meq/100 g, and the major exchangeable cations were: sodium (46 meq/100 g), calcium (23 meq/100 g) and magnesium (6 meq/100 g).

The liquid limit of this bentonite was 526% and the plastic limit was 46%. The specific density of the solid particles was 2.82 g/cm<sup>3</sup>. Its hygroscopic water content was around 11%. The swelling pressure of the bentonite compacted at dry density 1.70 g/cm<sup>3</sup> was about 13 MPa and the hydraulic conductivity for the same dry density was on the order of 10<sup>-14</sup> m/s (Villar, 2005).

The values given in this section are considered as the “reference” or “initial” values and named so hereafter.

## 3. Methodology

### 3.1. Thermo-hydraulic test

The test was performed in a cylindrical cell whose internal diameter was 7 cm and inner length 20 cm (Villar et al., 2005; Villar et al., 2006). It was made out of Teflon to prevent as much as possible lateral heat conduction. The upper closing of the cell was made by means of a stainless steel plug. Inside this plug there was a deposit in which water circulated at a constant temperature of 30 °C. The bottom part of the cell was a plane stainless steel heater set at a temperature of 140 °C. In this way, a constant gradient between top and bottom of the sample was imposed. The hydration was made through the upper plug of the cell with deionised water taken from a deposit placed 1 m above the upper part of the cell. An electronic equipment for the measurement of water intake volume was placed at the entrance of the cell. The mounted cell was placed over a balance to check the water intake by a means other than the volume change measurement apparatus. A schematic diagram of the setup is shown in Fig. 1.

The cell was instrumented with capacitive-type sensors placed inside the clay at three different levels, at 4, 9 and 14 cm from the hydration surface. The transmitters used were Vaisala HMP237, which included a relative humidity (RH) sensor and a temperature sensing element. The RH values were converted to suction values through Kelvin's law.

Two 10-cm long blocks of MX-80 bentonite compacted with a water content of 16% at a nominal dry density of 1.70 g/cm<sup>3</sup> were piled up inside the cell (actual density 1.72 g/cm<sup>3</sup>). A uniaxial pressure of 43 MPa was applied to manufacture the blocks. Once the assemblage mounted and the sensors connected, the temperature of the heater was initially set to 100 °C. After 190 h the temperature of the heater was increased to the final target value of 140 °C. The upper cooling at 30 °C was launched after 647 h. Finally, hydration with a 1-m deionised water column started after 667 h and continued for 11903 h (496 days).

### 3.2. Postmortem analyses

At the end of the thermo-hydraulic treatment, the cell was dismantled and the clay blocks extracted. Once extracted, the bentonite

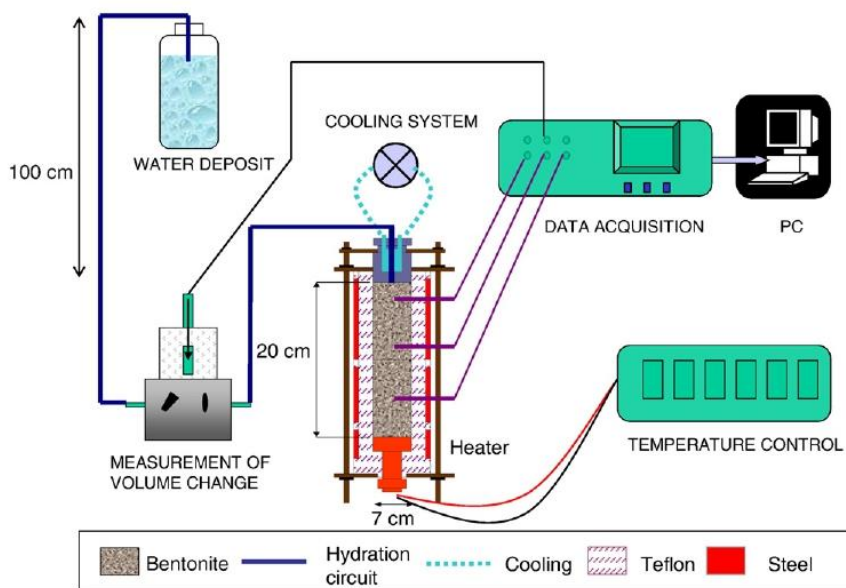


Fig. 1. Experimental setup for the infiltration tests.



column was sawed in 10 cylindrical sections of 2 cm in thickness used for the different determinations.

The gravimetric water content ( $w$ ), defined as the ratio between the mass of water and the mass of dry solid, was determined by oven drying at 110 °C for 24 h. Dry density ( $\rho_d$ ) is defined as the ratio between the mass of the dry sample and the volume occupied by it prior to drying. The volume of the specimens was determined by immersing them in a recipient containing mercury and by weighing the mercury displaced, as established in UNE Standard 7045 "Determination of soil porosity."

To determine the basal spacing of the smectite immediately after the test, a sufficiently flat surface of subsamples was X-rayed at laboratory temperature without any further treatment.

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained in random powders and in oriented aggregates of the less than 2  $\mu\text{m}$  fraction and the fraction between 2 and 20  $\mu\text{m}$ . The powders were obtained by grinding the samples to a size of less than 53  $\mu\text{m}$  after having dried them at 65 °C for 24 h. The small fractions were obtained by dispersion and sedimentation in deionised water. These fractions were mixed with deionised water in a proportion 5 mg/cm<sup>2</sup>, ultrasounded and poured out onto glass slides. Prior to XRD, some of these mounts were saturated with ethylene glycol and others simply air-dried. The semi-quantification of mineral phases was performed by measuring in the diffractograms the area of the diagnostic peak of each mineral and correcting it by taking into account the reflecting factors given in Bradley and Grim (1961), Schultz (1964) and Barahona (1974). The error of this quantification method is about 5%.

The specific surface area of the samples was measured by nitrogen gas adsorption using a volumetric vacuum apparatus. Prior to the nitrogen adsorption, the samples were ground and dried at 90 °C during at least 24 h and subsequently outgassed at 90 °C for 1 h using a mixture of helium and nitrogen. The determination was accomplished on two aliquots of each subsample.

To determine the content of soluble salts, aqueous extracts with a solid/liquid ratio of 1:8 were prepared by dispersing 5 g of oven-dried sample in 40 mL of deionised water. After 24 h agitation and subsequent centrifugation and filtration, the pH of the aqueous extract was measured with a digital pH-meter. Carbonate and bicarbonate content of the extract were determined with an automatic titration instrument. The rest of the ions were analysed by means of a chromatograph. Triplicates of each bentonite section were prepared and analysed; in some sections a fourth analysis was performed.

To determine the cation exchange capacity (CEC) the exchange sites of the smectite were saturated with a copper solution. The variations in the absorbance of the aqueous extracts, measured by spectrophotometry, with respect to the absorbance in the initial copper solution, gave the CEC value. Duplicates from every section were prepared and analysed. The exchangeable cations were analyzed in aqueous extracts obtained adding to the bentonite a 0.5 N solution of CsNO<sub>3</sub> with a solid/liquid ratio of 1:8. Sodium and potassium were measured with a spectrophotometer and calcium and magnesium with an ICP mass spectrometer. The value obtained for each soluble cation content of every particular section was subtracted from the exchangeable cation content in that section in order to obtain a reliable value. Duplicates from every bentonite section were prepared and analysed.

## 4. Results

### 4.1. Online measurements

Temperature and relative humidity inside the bentonite and water intake were measured during the TH test (Villar et al., 2006). The bentonite was initially heated during 28 days. Fig. 2 shows the recordings of the sensors during this initial heating phase. In less than 6 h after switching on the heater the temperatures inside the

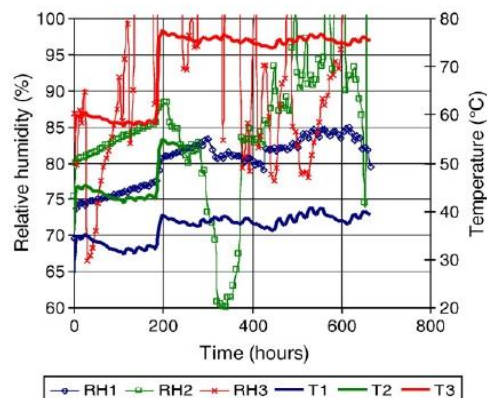


Fig. 2. Evolution of relative humidity and temperature during the initial heating phase of the TH test (sensor 1 placed at 4 cm from the hydration surface, sensor 2 at 9 cm and sensor 3 at 14 cm).

bentonite were stabilised. The relative humidity at 16 and 11 cm from the heater steadily increased upon heating. The relative humidity at 6 cm from the heater increased sharply after a transitory drop and afterwards the sensor stopped working. When the temperature of the heater was set to 140 °C (after 190 h), the three sensors quickly recorded the corresponding increase in temperature and behave differently with respect to relative humidity, recording values always higher than 80%.

After 667 h of heating, the hydration system was connected. The two upper sensors measured temperatures around 40 and 55 °C, and for the rest of the test they reflected the changes in the laboratory temperature. The sensor closest to the heater failed quite soon and the other two gave relative humidity values that seemed to correspond to sensors flooded (values higher than 100%). The steady temperatures are shown in Fig. 3 as a function of the distance from the heater. A polynomial curve was fitted so that to interpolate values at different distances. The thermal gradient was not linear, but very steep near the heater.

Although the water intake during hydration was measured by a volume change apparatus and by a balance (mass change), a trustworthy online measurement of the water intake was not achieved.

### 4.2. Postmortem analyses

The test was dismantled after 11,903 h (496 days) of heating and hydration. It was checked by mass differences that the actual water intake was of just 32 g, the overall final water content being 18.4%. The two blocks were not sealed between them. Both the height and diameter of the upper block increased during the test, whereas those of the lower block decreased. These changes in dimensions were a

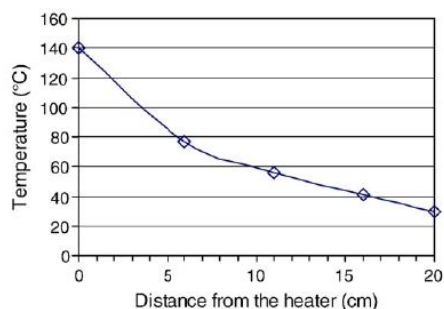


Fig. 3. Equilibrium temperatures measured along the bentonite block during the test.



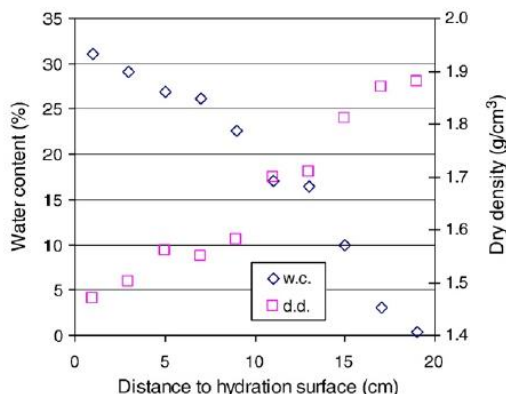


Fig. 4. Final distribution of bentonite water content (w.c.) and dry density (d.d.).

consequence of the swelling of the bentonite in the hydrated zones and of its shrinkage due to heating. Consequently there was an overall decrease in the dry density of the bentonite (from 1.72 to 1.68 g/cm<sup>3</sup>) caused by the swelling of the clay, that was able to slightly deform the Teflon cell. Accordingly, the final overall degree of saturation was 76%.

The lower 2 cm of bentonite closest to the heater turned black. It was difficult to extract the sensors, specially the upper one, due to the high swelling pressure developed by bentonite. The lower sensor, placed at 6 cm from the heater, presented corrosion marks on its tip.

The column was sliced in ten 2-cm high cylindrical sections, and the results of the determinations made in each of them are presented below.

#### 4.2.1. Dry density and water content

The final distribution of water content and dry density along the bentonite column is shown in Fig. 4. The final water content distribution was linear, from 31% near the hydration surface, to 0% near the heater, with an average value of 18%, which agrees with the final mass increase. The final average was not much higher than the initial value, which was 16%. The dry density along the bentonite changed accordingly, decreasing in the hydrated areas (1.47 g/cm<sup>3</sup>) and increasing near the heater (1.88 g/cm<sup>3</sup>), as the change in the dimensions of the blocks confirmed as well.

Additionally, the state of hydration of the smectite was studied by determining the number of layers of water in the interlayer region through measurement of the *d*(001) distance by XRD. This was done in subsamples taken at the ends of the column. The basal spacing was 15.5 Å near the hydration surface and 9.5 Å near the heater, reflecting a change in the interlayer hydration state along the column from the 2- to the 0-layer hydrate, the latter corresponding to conditions drier than for the initial bentonite.

#### 4.2.2. Specific surface area

The specific surface area of the samples taken along the column was determined by nitrogen adsorption in the bulk, less than 2 µm and between 2 and 20 µm fractions. For the bulk sample the values obtained were on the order of those for the reference sample, except for the samples taken from the column ends, where the values measured were lower. In the small fractions the values found were on average quite lower than for the same fractions of the reference sample, especially towards the column end where the bentonite was more intensely hydrated, where the reduction amounted to 70% with respect to the initial value. A slight decrease in the specific surface area of the small fractions of the sample taken closest to the heater was also observed.

#### 4.2.3. Mineralogical composition

The mineralogical composition of samples taken at different distances from the heater was analysed by XRD. The minerals identified

Table 2

Average content of soluble ions measured in 1:8 aqueous extracts after the TH test (meq/100 g) and variation with respect to the reference values shown in Table 1 (%).

	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
After TH	0.51	10.62	2.43	0.37	12.60	0.12	0.39	0.06
Variation	224	107	-31	-49	35	36	-29	-32

in the powder samples were the same of the reference bentonite and they were found in the same relative proportions, except for a slight overall decrease in quartz and cristobalite content and an increase in calcite and feldspars content, although these changes were difficult to assert due to the low accuracy of the quantification method. No significant changes along the column were observed, except for a trend to find smaller contents of quartz near the hydration area. Halite was identified near the heater and in other locations. This mineral phase, as well as gypsum, could have precipitated from the pore water during the preparation of the samples for XRD.

Oriented aggregates of the less than 2 µm fraction and the fraction between 2 and 20 µm were analysed by means of XRD. The number of TOT units per crystallite was calculated using the Scherrer expression (Brindley, 1980). Although in the treated samples it slightly decreased with respect to that for the reference smectite (especially for the particle size between 2 and 20 µm), the observation was not related to the position of the sample along the column. The content of illite interstratified in the smectite was also calculated by the Reynolds method (1980). The average content was 5.4%, on the order of that for the reference sample, with no significant changes along the column.

#### 4.2.4. Soluble salts

The soluble salts content was determined by aqueous extraction. Due to the low solid:liquid ratio of the aqueous extracts in which the concentration of soluble ions was measured, it is very likely that the content of soluble salts in the aqueous extract be higher than in the pore water, since some solid phases would be solubilised during the aqueous extract preparation, in particular thenardite, halite and even calcite and dolomite.

The main ions present in the aqueous extracts were sodium and sulphate (Table 2). The average content of ions in the aqueous extracts after the TH test was higher than for the reference bentonite. The main responsible ions for this increase were chloride and sulphate. Sodium and potassium also experienced increases, whereas the average content of carbonate, bicarbonate, calcium and magnesium in the aqueous extracts decreased after the TH treatment. Fig. 5 shows the distribution of cations and anions along the bentonite column as measured in the aqueous extracts. Overall they were balanced, except in the 5 cm closest to the heater, where the concentration of anions was higher. In the 5 more hydrated cm the concentration of ions

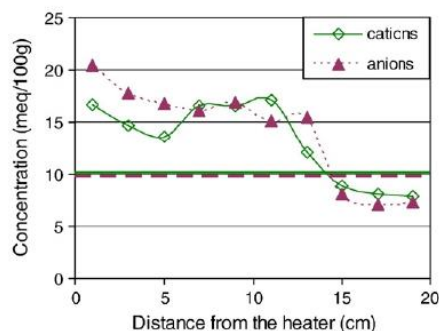


Fig. 5. Concentration of cations and anions in the 1:8 aqueous extracts along the bentonite column after the TH test (each point is the average of three measurements), and average values for the reference bentonite (horizontal lines).

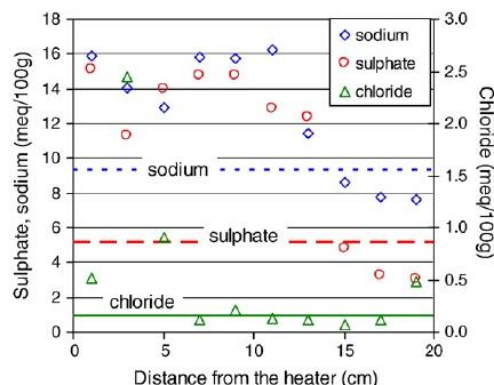


Fig. 6. Concentration of sulphate, chloride and sodium ions measured in 1:8 aqueous extracts of samples taken at different positions along the column (each point is the average of three measurements, thick horizontal lines: reference values).

decreased with respect to the initial one, what would indicate they were transported, possibly by advection.

Figs. 6–8 show the distribution of the different ions along the column after the TH test. The concentration of sulphate (Fig. 6) decreased with respect to the initial in the 5 cm closest to the hydration surface, whereas in the rest of the column its concentration significantly increased, what gave place to a final average content much higher than the initial. Chloride was the most mobile species, being transported along the column until reaching a peak of concentration at 3 cm from the heater (Fig. 6). The distribution of carbonates and bicarbonates was related to pH, which decreased towards the heater (Fig. 7), possibly due to the increase in the  $\text{CO}_2$  partial pressure towards the hotter zones. Additionally, the pH of the aqueous extract could change during the analysis with respect to the pH in the bentonite during the TH test, due to changes in the  $\text{CO}_2$  partial pressure, and this would change the carbonate and bicarbonate relations. For this reason, it seemed better to evaluate alkalinity changes along the column. Overall the alkalinity decreased with respect to the initial values, especially in the central part of the column.

The concentration of sodium ions, which were the main dissolved cations, slightly decreased in the 5 cm closest to the hydration surface, but it considerably increased in the rest of the column, the average value along the column being 35% higher than the initial one (Fig. 6). Their behaviour seemed to be coupled to that of sulphates. The concentration of potassium ions followed a similar pattern (Fig. 8). On the contrary, the final average calcium ions concentration decreased with respect to the initial value, especially near the more hydrated area. The magnesium

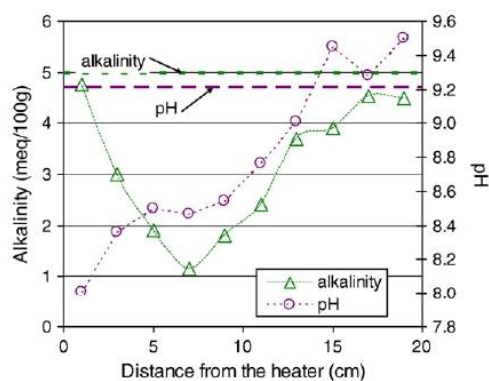


Fig. 7. Alkalinity and pH measured in 1:8 aqueous extracts of samples taken at different positions along the column (each point is the average of three measurements, thick horizontal lines: reference values).

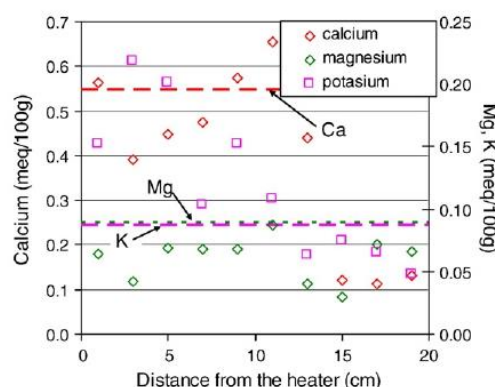


Fig. 8. Concentration of calcium, magnesium and potassium ions measured in 1:8 aqueous extracts of samples taken at different positions along the column (each point is the average of three measurements, thick horizontal lines: reference values).

ions concentration decreased all along the column with respect to the initial value, without following any particular pattern.

#### 4.2.5. Cation exchange capacity and exchangeable cations

The CEC measured along the bentonite column after the TH test is shown in Fig. 9. Overall it decreased with respect to the reference value, especially in the contact with the heater. The summation of equivalent exchangeable cations as determined by caesium displacement also decreased in the 4 cm closest to the heater. The main exchangeable cations were sodium, calcium and magnesium, and their contents in the interlayer are shown in Fig. 10. Near the water surface the sodium content was slightly higher than the reference value, whereas in the bottom half of the column the content of exchangeable sodium after the TH treatment was lower than the initial. The pattern of exchangeable calcium distribution along the column was the opposite. The content of magnesium in the interlayer after the TH treatment was similar to the initial one, except in the 4 cm closest to the heater, where it drastically decreased. Potassium was also present in the interlayer, and its content decreased with respect to the initial value, chiefly in the upper half of the column.

#### 5. Pore water chemistry modelling

The analysis of the chemical composition of compacted bentonite pore water is usually approached by modelling based on the mineralogy, bentonite density and distribution of water in the pores, assuming

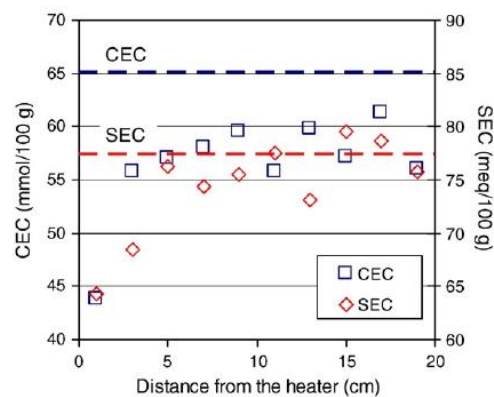


Fig. 9. Cation exchange capacity (CEC) and summation of equivalent exchangeable cations (SEC) along the bentonite column after the TH test (each point is the average of two measurements) and values for the reference bentonite (horizontal lines).



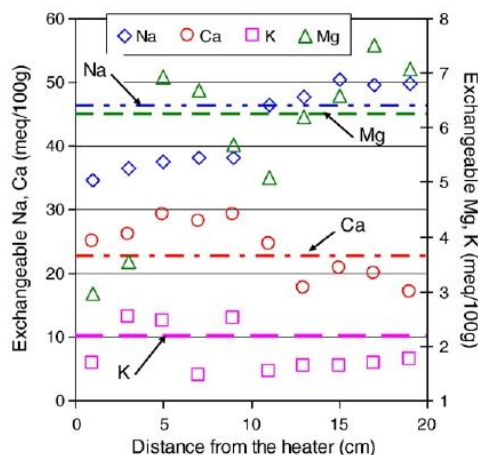


Fig. 10. Concentration of cations in the interlayer along the bentonite column after TH treatment (each point is the average of two measurements). The horizontal lines indicate the reference values.

equilibrium of the ions with certain mineral phases (Curti, 1993; Wieland et al., 1994; Bradbury and Baeyens, 1998, 2002, 2003; Wanner et al., 1992; Muirinen and Lehtikoinen, 1999; Pusch et al., 1999; Fernández et al., 2001, 2004). In this research the chemical composition of the bentonite pore water was approximated by modelling the aqueous extracts results. The concentration of each ion in the pore water was computed by taking into account the actual solid:liquid ratio in each sample during the TH test. To determine these ratios it was necessary to know the volume of free water in the pores, which depended on the dry density and water content of the sample. To define the quantity of porosity in which free water could exist, the values given by Muirinen et al. (1987) for compacted MX-80 bentonite were used. The range for the free porosity was from 0.06 for a sample compacted at dry density 1.2 g/cm<sup>3</sup> to 0.004 for a dry density of 1.8 g/cm<sup>3</sup>. It was assumed that the "free water" porosity/total porosity ratio was the same as the free water/total water ratio even for samples whose pores were not completely filled with water. Since the dry density (and hence, porosity) and gravimetric water content of each sample were known (Fig. 4), it was possible to calculate the volume of free water for each sample. Once the volume of free water was known, it was possible to compute the concentration of each ion in the free pore water from the concentration measured in the aqueous extracts. The concentrations obtained were very high for all ions, for which reason the theoretical solution would be oversaturated with respect to several ionic species. To calculate the actual ion concentration in this oversaturated pore solution, the geochemical modelling software Phreeqc (Parkhurst and Appelo, 1999) was used, with the data base "Ilnl", indicated for high temperatures. The actual temperatures during the test in each section (Fig. 3) were taken into account to select the equilibrium constant for each mineral phase.

Another necessary parameter for modelling was pH. Since the experimental measurement of this parameter is conditioned by the analytical technique and by the changes in CO<sub>2</sub> partial pressure during extraction, a constant value of 8 was selected, as suggested by Bradbury and Baeyens (2009). These authors considered that, given the high buffer potential of the amphoteric positions in the crystallite edges of the smectite, the possible pH changes were balanced by protonation or deprotonation in the said positions. This high buffer potential was favoured by the high solid:liquid ratio in compacted bentonite.

With the recalculated concentration of ions in the pore solution, the pH of this solution (taken as 8), and the temperature during the test, the software computation gave the ion concentration in the pore water, and the mineral phases in equilibrium with it were obtained.

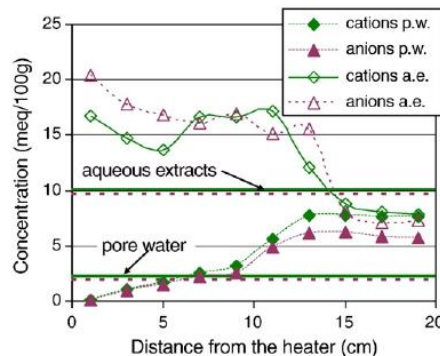


Fig. 11. Ion concentrations calculated in the pore water and measured in the aqueous extracts of the reference sample (horizontal lines) and at the end of the TH treatment (points).

Fig. 11 shows the concentration of cations and anions along the bentonite column as determined with the procedure described above along with the values measured in the aqueous extracts shown in Fig. 5. The overall concentration increase in cations and anions in the pore water with respect to that in the reference sample was due to the bulk increase in water content during the TH test, which provoked the dissolution of soluble phases. The difference between the values measured in the aqueous extracts and those calculated for the pore water arose probably from the dissolution of mineral phases during the preparation of the aqueous extracts. This difference was especially high towards the heater, where, although the soluble salts content measured in the aqueous extracts was very high, the pore water volume was very low, which means the ions were actually as solid phases during the TH test and not dissolved in the pore water.

According to the pore water modelling results, the sulphate and sodium ion concentration in the pore water were controlled by the equilibrium with thenardite. In the hotter areas the chloride and sodium ion concentrations were controlled by halite equilibrium. Calcium and magnesium ions concentrations, as well as alkalinity, were controlled by the pore water equilibrium with calcite and dolomite all along the column.

In particular, the contents of sodium ions and sulphate in the pore water followed a similar evolution along the column and both decreased towards the heater, due to the reduction in free water volume towards it (Fig. 12). Since there was an increase in both ions measured in the aqueous extracts in the hotter area (Fig. 6), thenardite must have precipitated in this zone. In fact the calculated solution was in equilibrium with this salt.

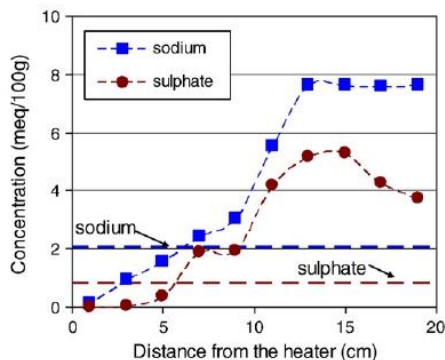


Fig. 12. Calculated sodium ion and sulphate concentrations in the pore water of the reference sample (horizontal lines) and at the end of the TH treatment (points).

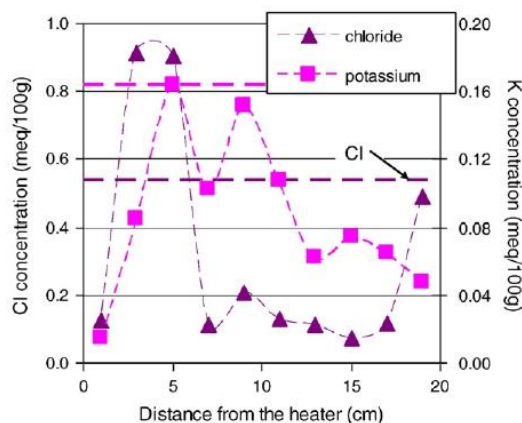


Fig. 13. Calculated chloride and potassium ion concentrations in the pore water of the reference sample (horizontal lines) and at the end of the TH treatment (points).

In most of the column chloride and potassium ions were found in a concentration below saturation for any mineral phase (Fig. 13), and this was why the values measured in the aqueous extracts and calculated for the pore water were the same. For chloride the values calculated (and measured, Fig. 6) were below those for the reference sample except at 3 cm from the heater, where the concentration in chloride increased well above the average, due to its advective transport from hydrated areas along the column up to this distance from the heater, where halite precipitated due to the increase in ion content and the low water volume.

The alkalinity of the pore water decreased towards the heater, as well as the calcium and magnesium ion contents in the pore water (Figs. 14, 15). As well, the content of calcium and magnesium ions in the pore water after the TH test in the 5 cm closest to the heater was lower than for the reference sample, what would point to precipitation of solid phases containing calcium and magnesium during the TH treatment, notably calcite and dolomite, as suggested by the alkalinity decrease in the vicinity to the heater. The entrance of calcium in the smectite interlayer contributed to its decrease in the pore water of the lower half of the column, whereas the exit of exchangeable magnesium from the interlayer that took place in the 4 cm closest to the heater would provide the necessary one for the precipitation of

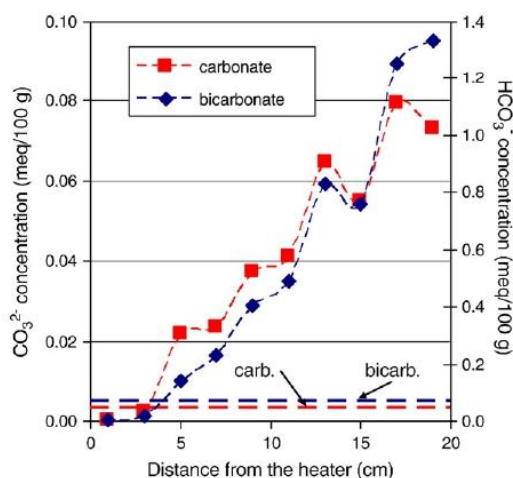


Fig. 14. Calculated carbonate and bicarbonate concentrations in the pore water of the reference sample (horizontal lines) and at the end of the TH treatment (points).

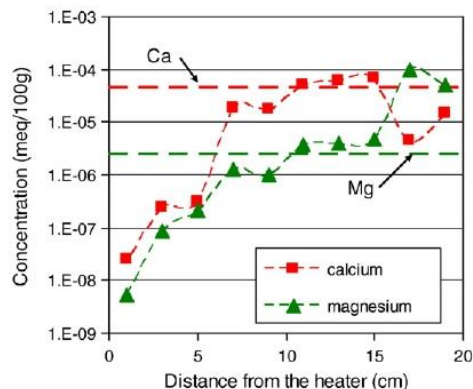


Fig. 15. Calculated calcium and magnesium ions concentrations in the pore water of the reference sample (horizontal lines) and at the end of the TH treatment (points).

dolomite (Fig. 10). Additionally, the alkalinity values calculated for the pore water after the TH test were much higher than the reference value, except in the 4 cm closest to the heater. This fact, along with the decreasing concentration pattern along the column (Fig. 14), could mean that carbonates were dissolved in the hydrated areas and transported, precipitating towards hotter and drier areas, due to the decrease in carbonate solubility with temperature and the smaller pore water volume. The alkalinity values calculated for the pore water as well as the calcium and magnesium ion contents (Fig. 15 vs. Fig. 8) were notably lower than those measured in the aqueous extracts. This would mean that solid phases in equilibrium with the pore water were dissolved during the aqueous extraction.

## 6. Discussion

The infiltration of a highly compacted 20-cm long bentonite column under thermal gradient gave place to a highly uneven pattern of water content and dry density along the column (Fig. 4). Due to the fact that the bentonite is highly expansive, the changes in water content implied changes in dry density. Despite the fact that the initial water degree of saturation of the bentonite was high (67%), the movement of water in the vapour phase towards cooler areas was predominant over the entrance of liquid water through the hydration surface, probably because of the different vapour and liquid permeabilities. In the lower half of the column, where the temperatures were above 60 °C, the water content after 496 days of hydration was lower than the initial one. A sort of convection cell must have formed in the proximity to the heater, since the accumulation in this area of soluble ions coming from the upper part of the column (discussed below) indicated that liquid water was actually able to get to a certain distance from the heater (about 4 cm) although eventually it evaporated. This distance was approximately the limit beyond which the temperature inside the bentonite was higher than 100 °C (Fig. 3).

The XRD analysis did not reveal any significant changes in the mineralogical composition of the bentonite after the TH treatment. However, new accessory phases whose content was below the XRD method detection limit were deduced from the pore water modelling, as it is explained below.

The cation exchange capacity decreased with respect to the reference value along the whole column, especially near the heater (Fig. 9). This decrease could be due either to a decrease in the number of exchangeable positions in the smectite interlayer or to an increase in the ratio divalent/monovalent cations in the interlayer. However, the sum of equivalent exchangeable cations along the column after the TH test was similar to the initial one, except in the 5 cm closest to



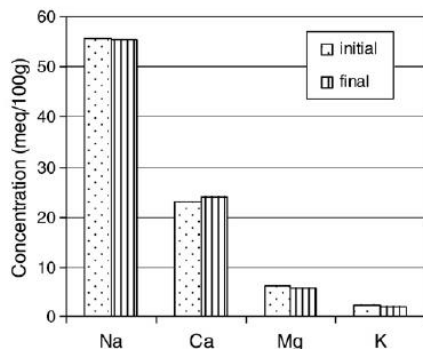


Fig. 16. Sum of cations present in the interlayer and in the aqueous extracts before (reference bentonite) and after the TH test (average of all the sections).

the heater. This would confirm the hypothesis of monovalent cations being substituted by divalent ones in the interlayer along most of the column, whereas an actual decrease in exchangeable positions would have taken place only near the heater. These tendencies are in agreement with the law proposed by Schofield (1947), which indicates that, as the moisture content of a soil increases, divalent cations will tend to preferentially move from the solution onto the soil's exchange sites (Dyer et al., 2008). The reduction in interlayer occupancy of monovalent cations (particularly sodium) explained partially their soluble content increase at the end of the TH test (Fig. 16). In turn, the increment in soluble anions in the aqueous extracts (Fig. 5) could be due to dissolution processes and anion release from the smectite which would take place to balance the loss of cationic positions in the interlayer.

Fig. 16 shows the sum of exchangeable and soluble cations for the reference sample (initial conditions) and for the bentonite after TH treatment (average of all the sections). The initial and final concentrations were practically balanced, what indicates there was not diffusion of ions outwards the cell and would point to the transfer of cations between the interlayer and the pore water as the main process affecting the average cation concentration.

The distribution of chloride in the pore water was linked to its advective transport with the water front along the column and its precipitation when the pore water became oversaturated. According to the modelling halite precipitated at 3–5 cm from the heater, due to the low volume of pore water in this area and to the increase in chloride content. Because the liquid water was not able to move farther due to the high temperatures, the pore water content of chloride next to the heater (section 10) was much lower. The high salinity front moving along the bentonite caused corrosion in the stainless steel cap of the sensor located at 6 cm from the heater.

The ion content of the pore water, as calculated with PHREEQC, was higher after the TH treatment (except for calcium, chloride and potassium ions), what was due to the increase in water content that solubilised more mineral phases. The pore water in the reference bentonite and in most of the column after TH treatment was Na–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> type, and turned to Na–Cl type in the 4 cm closest to the heater. The decrease in calcium ions in the pore water could be due mostly to their entrance in the interlayer by cation exchange and the precipitation of carbonates near the heater because of their solubility decrease with temperature. The content of chloride and potassium ions in the pore water decreased after the TH treatment because they were transported and concentrated in the hot zone, where they precipitated. In turn, the increase in chloride concentration towards the heater reduced the solubility of other phases, in particular thenardite, whose solubility was also reduced by temperature. Its precipitation caused a decrease in the sulphate content in the pore water near the heater and contributed to its becoming Na–Cl type. Thus, sulphate and sodium

ions concentrations in the pore water were controlled by the equilibrium with thenardite, while chloride and sodium ions concentrations were controlled by halite equilibrium in the hot zones. The presence of calcium and magnesium ions as well as alkalinity was controlled by calcite and dolomite equilibrium and by the exchange reactions between the interlayer and the pore water.

## 7. Conclusions

A column of compacted MX-80 bentonite was submitted to opposite thermal and hydraulic gradients for 496 days. Steady temperatures were quickly reached inside the bentonite. The water intake and distribution of water content and dry density along the bentonite were conditioned by the thermal gradient. The movement of water inside the bentonite and the thermal gradient gave place to geochemical and physico-chemical changes. Advection, interlayer exchange and dissolution/precipitation processes conditioned the composition of the pore water along the column. The content of ions in the pore water increased after the TH treatment due to the increase in water content, which allowed the solubilisation of more mineral phases. However, in the 5 cm closest to the heater the content of ions in the pore water decreased due to the precipitation of mineral phases triggered by the increase in ion content caused by advective transport and the decrease in water content. In most of the column the pore water was Na–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> type, and changed to Na–Cl type near the heater. Thenardite, calcite and dolomite were the mineral phases controlling the concentration of the main ions in the pore water, in addition to halite near the heater. The cation content of the pore water was conditioned by the changes in the smectite interlayer, since exchangeable monovalent cations (especially sodium) were replaced by divalent cations (especially calcium), except in the coldest zone. In addition, near the heater the number of equivalent positions in the smectite interlayer decreased. The TH treatment did not cause significant changes in the smectite or the other mineral phases content of the bentonite.

## Acknowledgements

The first author had a grant from the Spanish Ministry of Education. ENRESA and CIMNE partly financed the research. R. Campos, J. Aroz, A. Garraón and A. Escribano collaborated in the laboratory tests. A. Ledesma (Technical University of Catalonia, Barcelona) and Manuel Velasco (DM-Iberia, Madrid) helped the design of the TH test. The software for the data acquisition during the TH test was developed by J.M. Barcala from CIEMAT.

## References

- Barahona, E., 1974. Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evolución de algunos ensayos de materias primas. Ph.D. Thesis. University of Granada. 398 pp.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 1998. A physico-chemical characterisation and geochemical modelling approach for determining porewater chemistries in argillaceous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 783–795.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2002. Porewater chemistry in compacted resaturated MX-80 bentonite: physico-chemical characterization and geochemical modelling. PSI Bericht Nr. 02-10 Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland and Nagra Technical Report NTB 01-08, Nagra, Wettingen, Switzerland.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2003. Porewater chemistry in compacted resaturated MX-80 bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 329–338.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2009. Experimental and modelling studies on the pH buffering of MX-80 bentonite porewater. *Applied Geochemistry* 24, 419–425.
- Bradley, W.F., Grim R.E., 1961. The X-ray identification and crystal structures of clay mineral. Ed. Ch. G., London, UK. Mineralogy Society. 242–296.
- Brindley, G.W., 1980. Order-disorder in clay mineral structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London, UK. 496 pp.
- Cuevas, J., Villar, M.V., Fernández, A.M., Gómez, P., Martín, P.L., 1997. Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration. *Applied Geochemistry* 12, 473–481.
- Cuevas, J., Villar, M.V., Martín, M., Cobeña, J.C., Leguey, S., 2002. Thermo-hydraulic gradients on bentonite: distribution of soluble salts, microstructure and modification of the hydraulic and mechanical behaviour. *Applied Clay Science* 22 (1–2), 25–38.

- Curti, E., 1993. Modelling bentonite pore waters for the Swiss High-level Radioactive Waste Repository. Nagra Technical Report NTB93-45.
- Dyer, C.L., Kopitte, P.M., Sheldon, A.R., Menzies, N.W., 2008. Influence of soil moisture content on soil solution composition. *Soil Science Society of America Journal* 72 (2), 355–361.
- Fernández, A.M., Villar, M.V., in press. Geochemical behaviour of a bentonite barrier in the laboratory after up to 8 years of heating and hydration. *Applied Geochemistry*.
- Fernández, A.M., Cuevas, J., Rivas, P., 2001. Pore water chemistry of the FEBEX bentonite. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 663, 573–588.
- Fernández, A.M., Baeyens, B., Bradbury, M., Rivas, P., 2004. Analysis of the pore water chemical composition of a Spanish compacted bentonite used in an engineered barrier. *Physics and Chemistry of the Earth* 29 (1), 105–118.
- Hökmark, H., Fälth, B., 2003. Temperature Buffer Test. Predictive modelling programme. Rev. 3. SKB Äspö Hard Rock Laboratory F12.1G. 1012125. Stockholm, Sweden. 27 pp.
- Karlund, O., Pusch, R., 1995. Cementation phenomena of importance for the performance of smectite clay buffers in HLW repositories. *Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*. ASME, pp. 853–855.
- Madsen, F.T., 1998. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals* 33, 109–129.
- Martin, M., Cuevas, J., Leguey, S., 2000. Diffusion of soluble salts under a temperature gradient after the hydration of compacted bentonite. *Applied Clay Science* 17, 55–70.
- Müller-Vonmoss, M., Kahr, G., 1983. Mineralogische untersuchungen von Wyoming bentonite MX-80 und Montigel. Technical Report NTB 83-13. NAGRA, Wettingen, Switzerland.
- Muurinen, A., Lehtikoinen, J., 1999. Pore water chemistry in compacted bentonite. *Engineering Geology* 54, 207–214.
- Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P., Rantanen, J., Uusheimo, K., 1987. Diffusion of uranium and chloride in compacted Na-bentonite. Technical Report YJT-87-14. Nuclear waste Commission of Finnish Power Companies, Helsinki, Finland.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. Users guide to PHREEQC (Version 2): a computer program for speciation, batch reactions, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. *Water Resources Investigations Report* 99-4259, US Geological Survey.
- Poinssot, C., Toulhoat, P., Goffe, B., 1998. The influence of thermal gradients on the long-term evolution of the near-field environment of high level nuclear wastes disposal. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI*. In: McKinley, I.G., McCombie, C. (Eds.), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 506, pp. 431–438.
- Pusch, R., Muurinen, A., Lehtikoinen, J., Bors, J., Eriksen, T., 1999. Microstructural and chemical parameters of bentonite as determinants of waste isolation efficiency. *European Commission. Nuclear Science and Technology. Project Report EUR 18950 EN*.
- Reynolds, R., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray diffraction. Mineralogical Society, London, UK.
- Schofield, R.K., 1947. A ratio law governing the equilibrium of cations in the soil solution. *Proc. Int. Congr. Of Pure and Appl. Chem.*, vol. 3. IUPAC, London, pp. 257–261.
- Schultz, L.G., 1964. Quantitative interpretations of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *Professional Paper* 591-C. Geological Survey of USA.
- Svensk Kärnbränslehantering AB, 2005. Äspö Hard Rock Laboratory. Annual Report 2004. SKB Technical Report TR-05-10. Stockholm, Sweden. 211 pp.
- Villar, M.V., 2005. MX-80 bentonite. Thermo-hydro-mechanical characterisation performed at CIEMAT in the context of the Prototype Project. *CIEMAT Technical Report* 1053. CIEMAT, Madrid, Spain. 39 pp.
- Villar, M.V., Martín, P.L., Barcala, J.M., 2005. Infiltration tests at isothermal conditions and under thermal gradient. *CIEMAT Technical Report* CIEMAT/DMA/M2140/1/05. CIEMAT, Madrid, Spain. 25 pp.
- Villar, M.V., Gómez-Espina, R., Martín, P.L., Villar, M.V., Gómez-Espina, R., Martín, P.L., 2006. Behaviour of MX-80 bentonite at unsaturated conditions and under thermo-hydraulic gradient. Work Performed by CIEMAT in the Context of the TBT Project. *CIEMAT Technical Report* CIEMAT/DIAE/M2146/1/06v1. CIEMAT, Madrid, Spain. 45 pp.
- Villar, M.V., Fernández, A.M., Martín, P.L., Barcala, J.M., Gómez-Espina, R., Rivas, P., 2008a. Effect of heating/hydration on compacted bentonite: tests in 60-cm long cells. *CIEMAT Editorial*. Madrid, Spain. 72 pp.
- Villar, M.V., Sánchez, M., Gens, A., 2008b. Behaviour of a bentonite barrier in the laboratory: experimental results up to 8 years and numerical simulation. *Physics and Chemistry of the Earth* 33 (Supplement 1), S476–S485.
- Wanner, H., Wersin, P., Sierro, N., 1992. Thermodynamic modelling of bentonite–groundwater interaction and implications for near field chemistry in a repository for spent fuel. *SKB Technical Report*, vol. 92-37. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management, Stockholm, Sweden. 28 pp.
- Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P., Karlund, O., 1994. A surface chemical model of the bentonite–water interface and its implications for modelling the near field chemistry in a repository for spent fuel. *SKB Technical Report*, vol. 94-26. 64 pp.







Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/clay](http://www.elsevier.com/locate/clay)

## Research paper

## Effects of heat and humidity gradients on MX-80 bentonite geochemistry and mineralogy

Roberto Gómez-Espina<sup>a</sup>, María Victoria Villar<sup>b,\*</sup><sup>a</sup> Universidad Andres Bello, Carretera Concepción-Talcahuano, 7100 Concepción, Chile<sup>b</sup> CIEMAT, Avd. Complutense 40, 28040 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 4 September 2014

Received in revised form 10 March 2015

Accepted 13 March 2015

Available online xxxx

## Keywords:

Bentonite

Engineered barriers

Nuclear waste

Pore water

Thermo-hydraulic treatment

## ABSTRACT

To simulate the conditions of a sealing material in a nuclear waste repository a 20-cm long column of MX-80 bentonite compacted at a nominal dry density of 1.7 g/cm<sup>3</sup> with a water content of 17% was tested in a thermo-hydraulic cell. On top of the column a hydration surface simulated the groundwater coming from the host rock and at the bottom a heater simulated the waste canister. The test comprised two phases: a heating phase (lasting 324 days) and a 'heating + hydration' phase (1510 days). The temperatures at the ends of the column were set during the last phase to 30 °C and 140 °C. The thermo-hydraulic treatment resulted in major changes related to the location of the bentonite along the column. These changes led to important gradients along the column with respect to the physical state (water content, dry density) and geochemistry of the bentonite.

Due to the dissolution of low-solubility species and to the loss of exchangeable positions in the smectite, the content of soluble salts in the pore water increased with respect to the original one. The solubilised ions were transported; sodium, calcium, magnesium and sulphate having a similar mobility, which was in turn lower than that of potassium and chloride. The cationic exchange complex was also modified. Smectite dissolution processes (probably colloidal) occurred, particularly in the more hydrated areas. Consequently, an overall decrease of the smectite content with respect to the initial value took place, especially in the most hydrated areas, where the percentage of interstratified illite also increased. On the other hand, the content of cristobalite and calcite increased.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Geological disposal is the preferred, internationally accepted option for wastes with high levels of radioactivity or significant contents of long-lived radionuclides. The safety of repositories for radioactive waste is based on the multiple barrier concept, whereby both engineered and natural barriers between the waste and the surface act in concert to contain the wastes (Chapman and McCombie, 2003). Deep geological repository concepts for nuclear waste disposal may include a clay barrier around the waste containers, which is the main retarding/retention component once the failure of the canister and the oxidation/dissolution of the combustible matrix are produced. Bentonites or bentonite-based materials have been usually proposed to construct this buffer around the waste container, because of their high retention capacity, low permeability and high swelling ability. The heat released by the waste will induce a thermal gradient through the bentonite barrier whilst groundwater will tend to flow into it. As a consequence, coupled thermal, hydraulic, mechanical and geochemical

processes will take place during the transient period of the repository live.

This investigation was carried out in the framework of the Temperature Buffer Test (TBT project), which was a full-scale test for nuclear waste disposal aimed at improving the understanding of the thermo-hydro-mechanical (THM) behaviour of buffers with a temperature around and above 100 °C during the water saturation transient. The French agency for nuclear waste management ANDRA run this test at the Äspö Hard Rock Laboratory in cooperation with the Swedish agency SKB (Sandén et al., 2007). In addition to the large-scale tests performed in underground laboratories, such as the TBT, the laboratory tests in cells are particularly helpful to identify and quantify processes in shorter periods of time and with less uncertainty regarding the boundary conditions than the in situ test (Åkesson et al., 2009). In the tests in cells the sealing material is subjected simultaneously to heating and hydration by opposite directions, in order to simulate the conditions of the clay barrier in the repository.

With this aim, a 20-cm high column of bentonite compacted at a nominal dry density 1.70 g/cm<sup>3</sup> with an initial water content of 17% was subjected in a thermo-hydraulic cell to heating and hydration by opposite ends. At the bottom of the column the temperature was set to 140 °C and on top to 30 °C; this situation was kept for 321 days.

\* Corresponding author. Tel.: +34 913466391.

E-mail address: [mv.villar@ciemat.es](mailto:mv.villar@ciemat.es) (M.V. Villar).

Afterwards, deionised water was injected on top at a pressure of 0.01 MPa for 1510 days. Upon dismantling relevant variables were determined at different positions along the bentonite column, amongst others, water content, dry density, mineralogy, soluble salts, cation exchange capacity and exchangeable cations. The MX-80 bentonite used in the field test and in this study has been selected by several European waste management agencies as a potential buffer and sealing material to be used in deep underground nuclear waste repositories.

## 2. Material and methods

### 2.1. Material

The MX-80 bentonite is from Wyoming (USA) and was supplied in the form of sodium-homogenised powder. The batch used in this work had a 92% of montmorillonite and also cristobalite (1%), quartz (1%), feldspars (5%) and traces of calcite, gypsum, dolomite, halite and pyrite. The smectitic phase was actually a smectite-illite interstratified with 6–7% of illite layers. To allow a better comparison, the soluble salt content of the bentonite as well as the exchangeable cations complex composition are given later along with the results. The geochemical and mineralogical characterisation of other batches of MX-80 bentonite was performed, amongst others, by Müller-Vonmoos and Kahr (1983), who found a smaller content of smectite (75%) and higher of quartz (15%), resulting probably from the natural variability of the material. However Kamland et al. (2006) found a mineralogical composition similar to that of the batch used in this work.

About 80–90% of the particles had a grain size smaller than 2  $\mu\text{m}$ . The liquid limit was 526% and the plastic limit 46%. The hygroscopic water content of this batch at laboratory conditions was 10%. The solid grain density was 2.72  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

The swelling pressure of the bentonite compacted at a dry density of 1.70  $\text{g}/\text{cm}^3$  with its hygroscopic water content was about 11 MPa and the hydraulic conductivity was in the order of  $10^{-14}$  m/s (Villar, 2005).

### 2.2. Thermo-hydraulic test

The setup for the thermo-hydraulic (TH) test is shown in Fig. 1 (Gómez-Espina and Villar, 2010). The TH cell was made of Teflon to prevent as much as possible lateral heat conduction. It was externally surrounded by steel braces to limit the deformation of the Teflon caused by the bentonite swelling. The upper closing of the cell was made by means of a stainless steel plug. Inside this plug there was a deposit in which water circulated at a constant temperature of 30 °C. The bottom part of the cell was a plane stainless steel heater. The hydration was made through the upper plug of the cell with deionised water taken from a deposit placed 1 m above the top of the cell.

The nominal internal diameter of the cell was 7 cm and inner length 20 cm. Two 10-cm long cylindrical blocks of MX-80 bentonite compacted with a water content of 17% at a nominal dry density of 1.70  $\text{g}/\text{cm}^3$  were stacked inside the cell (actual dry density 1.69  $\text{g}/\text{cm}^3$ ). A uniaxial pressure of 42 MPa was applied to manufacture the blocks inside a cylindrical steel mould.

The cell was instrumented with capacitive-type sensors placed inside the clay at three different levels, at 4, 9 and 14 cm from the hydration surface. The transmitters used were Vaisala HMP237, which included a relative humidity (RH) sensor and a temperature sensing element. Once the assemblage was mounted and the sensors connected, the upper cooling at 30 °C was launched. Then the temperature of the heater was increased in 10-°C steps over a period of 202 days up to 140 °C. Every increase was made once the relative humidity recorded by the sensors was stabilised. The heating phase continued for

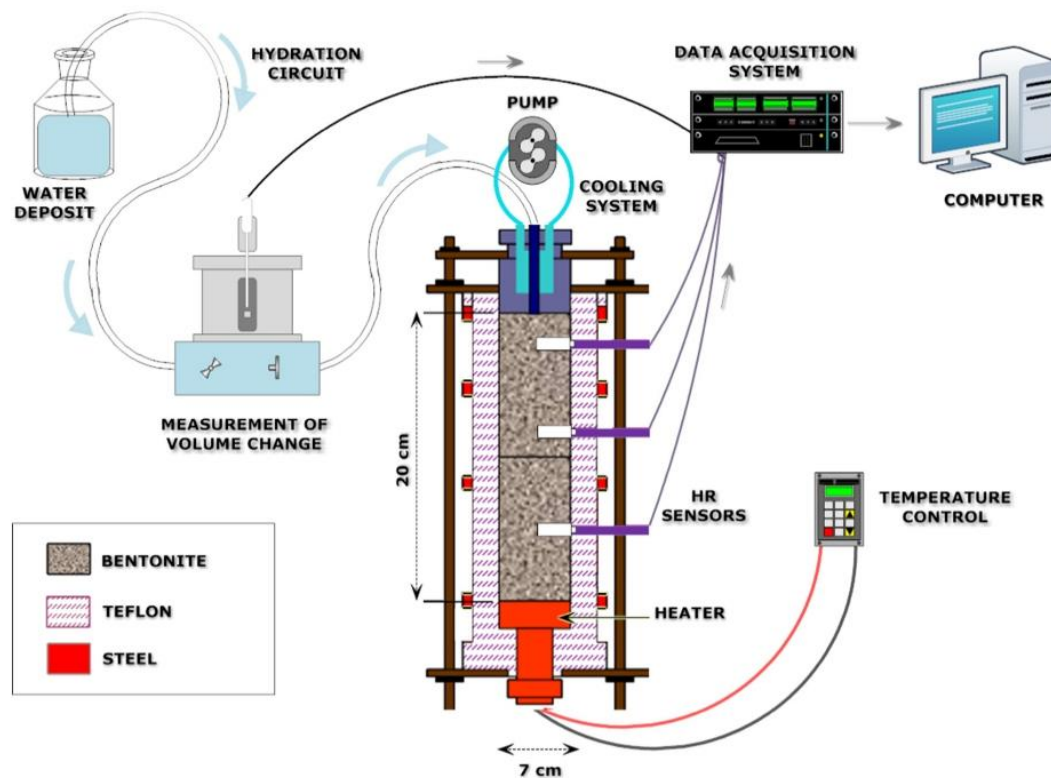


Fig. 1. Experimental setup for the thermo-hydraulic test.



122 days. After this period the hydraulic equilibrium was achieved and hydration with deionised water from the top started and continued for 1510 days. The total duration of the test was thus 1834 days. This test is referred as TBT1500.

### 2.3. Postmortem analyses

At the end of the TH treatment, the cell was dismantled and the clay blocks extracted. The two blocks were sealed between them. Once extracted, the bentonite column was sawed in 10 cylindrical sections of 2 cm in thickness used for the different analyses (Fig. 2).

The gravimetric water content was determined by oven drying at 110 °C for 48 h. To calculate the dry density, the volume of the specimens was determined by immersing them in a recipient containing mercury and by weighing the mercury displaced. X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained in random powders and in oriented aggregates of the less than 2 µm fraction and the fraction between 2 and 20 µm. The powders were obtained by grinding the samples to a size of less than 53 µm after having dried them at 65 °C for 24 h. The small fractions were obtained by dispersion and sedimentation in deionised water. The semi-quantification of mineral phases was performed by measuring in the diffractograms the area of the diagnostic peak of each mineral and correcting it by taking into account the reflecting factors (Moore and Reynolds, 1997). The quantification of the content of illite in the mixed-layers was performed applying the Reynolds (1980, 1985) method.

Two different procedures were used to determine the content of soluble salts, SS1 and SS2:

- SS1: aqueous extracts with a solid:liquid ratio of 1:8 were prepared by dispersing 5 g of grounded, oven-dried sample in 40 mL of deionised water. After 24 h agitation, centrifugation at 15,500 rpm and filtration by 0.45 µm, the pH and the electrical conductivity of the aqueous extract were measured. The ions in the extract were measured with a chromatograph with a detection limit of 0.1 ppm. The carbonate and bicarbonate content was computed as total alkalinity, assuming it as the balance difference between anions and cations.
- SS2: aqueous extracts with a solid/liquid ratio of 1:16 were prepared by dispersing 2.5 g of grounded, air-dried sample in 40 mL of deionised water. The mixtures were agitated for 48 h, centrifuged at 15,500 rpm and filtrated by 0.22 µm. The extracts were analysed

by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for cations and ionic chromatography for anions. Sodium and potassium contents were determined by flame spectrophotometry. The alkalinity was measured by potentiometric titration.

Duplicates of each bentonite section were prepared and analysed.

To determine the cation exchange capacity (CEC) the exchange sites of the smectite were saturated with a cooper solution. The variations in the absorbance of the aqueous extracts, measured by spectrophotometry, with respect to the absorbance in the initial cooper solution, gave the CEC value. Duplicates from every section were prepared and analysed.

Two procedures were used to determine the exchangeable cations, EC1 and EC2:

- EC1: The exchangeable cations were analysed in aqueous extracts obtained adding to the bentonite a 0.5 N solution of CsNO<sub>3</sub> with a solid:liquid ratio of 1:8. The cation content was determined by chromatography.
- EC2: the aqueous extracts were prepared by adding to the bentonite a 0.5 N solution of CsNO<sub>3</sub> with a solid:liquid ratio of 1:16. The pH of the solution was fixed to 8.2 to avoid the dissolution of carbonates. Sodium and potassium were measured with a flame spectrophotometer and the rest of cations with an ICP mass spectrometer.

## 3. Results

### 3.1. Online results

The sensors placed inside the bentonite recorded a quick stabilisation of temperature in response to the heater temperature changes during the initial heating phase. The beginning of hydration did not mean any modification in the temperature distribution inside the bentonite, and only towards the end of the test a slight decrease in the bentonite temperature was recorded, probably due to the increase in thermal conductivity with water content (Gómez-Espina and Villar, 2013). The steady temperature gradient along the column is shown in Fig. 3.

Since the initial degree of saturation of the bentonite was very high (75%), the vapour movement was slow, and it took long time to reach RH steady conditions along the bentonite column, particularly when



Fig. 2. Marking the sections upon extraction of the bentonite column (Section 1 was the closest to the hydration surface).

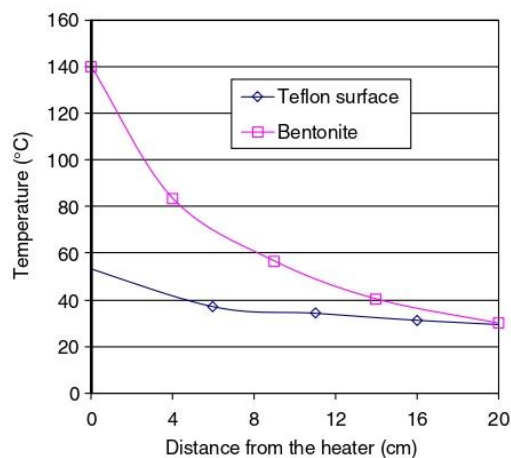


Fig. 3. Steady temperatures inside the bentonite column and at the surface of the cell during the TH test.



the heater temperature was set to 140 °C. This is why the total duration of the heating phase was of 321 days. At the end of it, water had moved away from the heater and concentrated in the upper part of the column, where the relative humidity was above 90%, whereas at 6 cm from the heater the relative humidity was close to 40%. With the start of hydration the relative humidity tended to increase at all locations, but unfortunately the harsh conditions damaged the sensors and the measurements were not accurate. Upon dismantling of the cell, it was observed that the o-rings at the bottom of the cell were damaged, for which reason the vapour phase could escape during the test through the bottom part of the cell.

At the end of the TH test, the hydration water remaining in the deposit from which it was supplied was analysed. No significant concentrations were found for any ion ( $<0.05$  meq/L), and the electric conductivity was of just 43  $\mu$ S/cm.

### 3.2. Postmortem results

The final distribution of water content and dry density along the bentonite column is shown in Fig. 4. The gradients developed are remarkable. The water content decreased below the initial value in the 5 cm closest to the heater. In the remaining part of the column the water content increased considerably with respect to the initial value. The dry density along the bentonite changed accordingly, decreasing below the initial value in the hydrated area and increasing near the heater. The decrease in dry density was due to the swelling of the bentonite upon saturation, whereas the dry density increase resulted from the combination of two processes: the compression exerted on the dry areas by the hydrated bentonite, and the shrinkage due to the water loss caused by the evaporation triggered by heating (Gómez-Espina and Villar, 2013). The degree of saturation of the bentonite was close to 100%, except in the 7 cm closest to the heater. The average final water content of the column was 23% and the dry density 1.59 g/cm<sup>3</sup>, well below the initial value (1.69 g/cm<sup>3</sup>). This was due to the overall volume increase of the column during the TH test, caused by the swelling developed by the bentonite upon saturation. The swelling pressure was so high that the deformation of the Teflon cell and its internal volume increase could not be avoided, despite the external reinforcement used.

#### 3.2.1. Mineralogy

The mineralogical composition of the subsamples was determined by XRD of powder samples. The main components were the same as

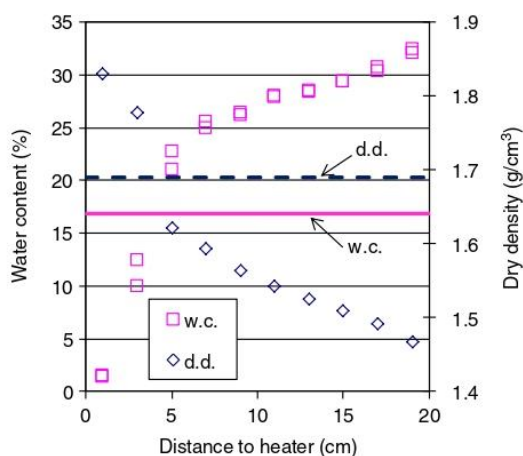


Fig. 4. Water content (w.c.) and dry density (d.d.) measured along the bentonite column at the end of the TH test. The thick horizontal lines indicate the initial values.

in the untreated material, although their proportion had slightly changed (Table 1). There was an overall decrease in the smectite content, more significant towards the more hydrated parts, whilst the content in feldspars increased particularly in these areas. This was probably a relative increase due to the decrease in the smectite content, since the percentage contents of each mineral were recalculated in order to sum up 100%. The (060) spacings increased towards the heater, which could indicate an increase in the magnesium content of the octahedral layer (Grim and Kulbicki, 1961). The analyses of the less than 2  $\mu$ m fraction and the fraction between 2 and 20  $\mu$ m showed an increase of the  $d(001)$  spacing from 1.208 nm in the original MX-80 sample to an average of  $1.220 \pm 0.031$  nm in the treated subsamples, which could indicate the entrance of larger cations, such as calcium, in the smectite interlayer. The content in interstratified illite increased with respect to the original value towards the hydration surface in both clay fractions, from 6–7% to values of up to 18%.

#### 3.2.2. Soluble salts

The aqueous extracts of the subsamples taken after the TH test were obtained following the methodologies SS1 and SS2 and the concentration of ions were measured accordingly. Duplicates of each of the ten sections were analysed, and the average values obtained are shown in Fig. 5. The content of soluble ions increased towards the heater, with a maximum in the section at 5 cm from it, whilst it decreased below the original value in the more hydrated areas. The main soluble ions were sodium and sulphate. Both followed the same distribution pattern along the bentonite column as the total content of soluble ions (Fig. 6). This was also the case for magnesium, calcium, potassium and the electrical conductivity of the aqueous extracts determined with method SS1. On the other hand, the maximum concentration for chloride and nitrate was located at 3 cm from the heater surface. The pH of the aqueous extracts was on the whole lower than the value for the untreated bentonite, except close to the hydration surface, where it increased considerably.

It is remarkable that the sum of cations in the upper half of the column at the end of the TH test obtained with method SS2 was higher than the sum of anions. As it will be seen later, this is probably due to the fact that method SS2 allowed the analysis of colloidal particles, whose Al, Fe and Si content was not taken into account in the balance calculations. The colloid content was particularly high in the wetter bentonite, which is why the unbalance is higher in the upper region of the column. Another difference between the results obtained with both methods is that method SS2 gave values for the magnesium concentration well above the initial ones, with a clear trend to increase towards the hydration surface (Fig. 7).

Table 2 shows the values for the original material and the average of all the sampling sections obtained with the two methods. There was an average increase in the content of soluble ions with respect to the original value, except for nitrate and alkalinity.

#### 3.2.3. Cation exchange capacity and exchangeable cations

The cation exchange capacity was determined in duplicates of the ten sections defined at the end of the TH test. The average value obtained for all the column was 73.0 mmol/100 g, which is below the original value of MX-80 (77.2 mmol/100 g). The loss in exchange capacity was particularly significant in the 5 cm closest to the heater, in which neighbourhood reached a 10% reduction.

Table 1

Mineralogical composition of the original material and after the TH test (average of all the subsamples).

Sample	Quartz	Cristobalite	Calcite	Gypsum	Feldspar	Smectite
MX-80	<1	1	<1	<1	5	92
TBT1500	1	2	<1	<1	8	88

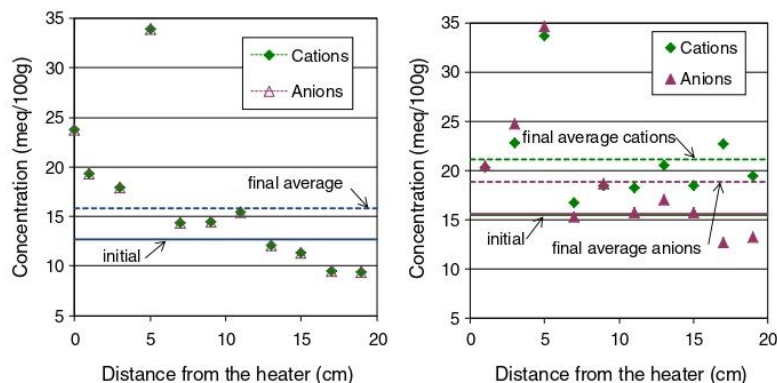


Fig. 5. Sum of cations and anions in the aqueous extracts of the original sample and at the end of the TH test as determined with methods SS1 (left) and SS2 (right).

The exchangeable cation complex was determined in duplicates of the ten sections following methods EC1 and EC2. The average values obtained for the column are shown in Table 3. The differences between the two methodologies are noteworthy; whereas the method EC1 gave a decrease in the sum of exchangeable cations at the end of the TH test (particularly large close to the heater), the method EC2 indicated an overall increase caused by the significant rise in exchangeable calcium, although in the 5 cm closest to the heater the sum of exchangeable cations decreased with respect to the original value. The method EC1 reflected only a slight increase in exchangeable calcium, but a considerable decrease in sodium.

However, the trends along the columns for the different cations as determined by both methods were similar, except for calcium. Thus, the content of sodium decreased drastically in the 5 cm closest to the heater, whereas it was above the initial one in the more hydrated areas. The exchangeable magnesium was altogether below the initial one, but showed a concentration peak at 3 cm from the heater and decreased steeply in the proximity to it (Fig. 8).

#### 4. Pore water modelling

The concentration of the different ions in the actual pore water of the samples after TH treatment was approximated by modelling, using the aqueous extracts results and following the methodology described in Gómez-Espina and Villar (2010, 2013).

The first step was to correct the concentrations measured in the aqueous extracts by computing the concentration of each ion in the

pore water according to the actual solid:liquid ratio in each sample during the TH test. To determine these ratios it was necessary to know the volume of free water in the pores, which depended on the dry density and water content of the sample at the end of the TH treatment. For that, the following assumptions were made:

1. The free porosity was estimated from the relationship between dry density and free porosity given by Muurinen et al. (1987) for compacted MX-80 bentonite. The range for the free porosity was from 0.06 for a sample compacted at dry density 1.2 g/cm<sup>3</sup> to 0.004 for a dry density of 1.8 g/cm<sup>3</sup>.
2. It was assumed that the free porosity/total porosity ratio was the same as the free water/total water ratio, even for samples whose pores were not completely filled with water.

Since the dry density (and hence, porosity) and gravimetric water content of each sample were known (Fig. 4), it was possible to calculate the volume of free water for each sample. Once the volume of free water was known, it was possible to compute the concentration of each ion in the free pore water from the concentration measured in the aqueous extracts. Only the results obtained with method SS1 were used. The concentrations obtained were very high for all ions, for which reason

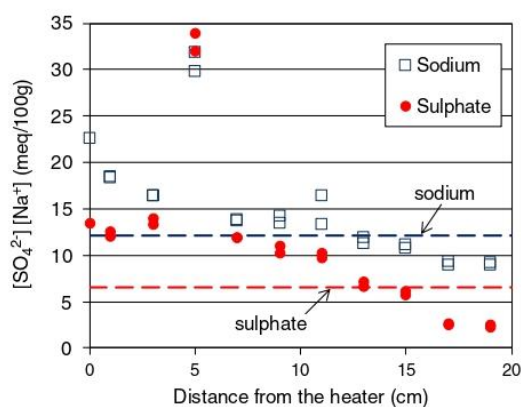


Fig. 6. Sodium and sulphate concentrations in the aqueous extracts obtained with method SS1 (the horizontal lines indicate the values in the original sample).

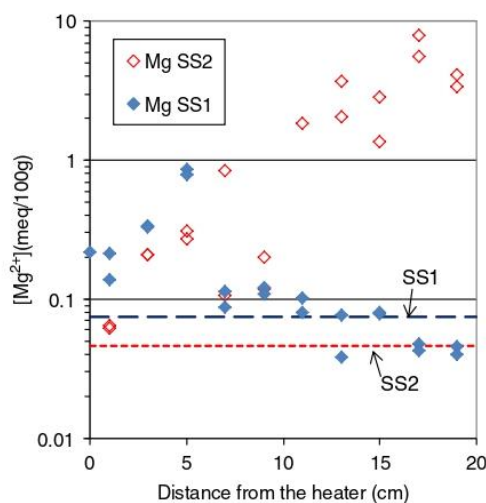


Fig. 7. Magnesium concentration in the aqueous extracts obtained with two methods after the TH test (the horizontal lines indicate the values in the original sample).



**Table 2**

Ion concentration in aqueous extracts (meq/100 g) of the original sample and of the subsamples taken after the TH test (average) determined following two methodologies (SS1 and SS2).

Sample	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Alc.	Sr <sup>2+</sup> ( <sup>a</sup> )	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> ( <sup>a</sup> )	Al( <sup>a</sup> )	Fe
MX-80 (SS1)	6.54	0.17	0.11	5.77		12.13	0.14	0.29	0.08		
TBT1500 (SS1)	11.14	0.26	0.04	4.83		15.58	0.16	0.58	0.19		
MX-80 (SS2)	8.15	0.21	0.14	7.11	0.29	15.09	0.20	0.15	0.05	0.14	0.02
TBT1500 (SS2)	12.57	0.42	0.11	5.74	1.32	18.38	0.29	0.54	1.85	12.94	1.29

<sup>a</sup> These elements can come partly from colloid dissolution. Al can be present as cation or anion and Fe as cation or neutral molecule.

the theoretical solution would be oversaturated with respect to several ionic species. To calculate the actual ion concentration in this oversaturated pore solution, the geochemical modelling software Phreeqc (Parkhurst and Appelo, 1999) was used, with the data base "Ilnl", recommended for high temperatures. The thermodynamic data for each mineral phase (equation and equilibrium constant) are detailed in Delany and Lundeen (1990). The actual temperatures during the test in each section (Fig. 3) were taken into account to select the equilibrium constant for each mineral phase.

Considering the recalculated concentration of ions in the pore solution, the pH of this solution (taken as 8, as suggested by Bradbury and Baeyens (2009) for the MX-80 pore water) and the temperature during the test in each section, the software gave the ion concentration in the pore water for each column section. The mineral phases in equilibrium with it were obtained considering the likely precipitation/dissolution processes.

The difference between the values measured in the aqueous extracts and those obtained by the modelling software would be due to the dissolution of mineral species occurred during the preparation of the aqueous extracts (Fig. 9). Whereas in the hydrated area both concentrations were similar, the discrepancy between the two became larger as the heater was approached. This would indicate that, in the zones with water content higher than initial, the soluble salts would be dissolved, whereas towards the heater, where the pore water volume was very low, the salts would be in solid phase. Thus, the overall increase in soluble salts content after the TH test (Table 2) would have been caused by the increase in water content and hence of dissolution. Accordingly, the computed ionic strength of the pore water all along the column was lower than that of the original sample, except for the 3 cm closest to the heater, where the water content was very low.

According to the modelling, the soluble salts in the solid phase and in equilibrium with the pore water were sodium and calcium sulphates, their proportion increasing towards the heater. Thus, the sulphate and sodium ion concentrations would be controlled by the equilibrium with these phases, particularly glauberite and thenardite, and would decrease towards the heater (Fig. 10). The modelled calcium concentration in the pore water was much lower than that determined in the aqueous extracts (Fig. 11), and was controlled by gypsum in the proximity to the hydration surface, glauberite in the middle part of the column, and anhydrite close to the heater. The bicarbonate concentration in the pore water decreased also towards the heater, which could be due to the decrease in solubility with temperature of carbonates such as calcite. The fact that the modelled overall bicarbonate content was lower after the TH test suggests that the precipitation of carbonates was a predominant process during the thermo-hydraulic treatment. This would also explain the fact that the increase in sulphate

concentration of the pore water was not accompanied by an increase in the calcium and sodium contents, since the latter probably formed carbonates.

On the other hand, the pore water concentrations of chloride, magnesium and potassium obtained by modelling were the same as those measured in the aqueous extracts (Fig. 12), because their concentrations were below saturation for any soluble salt. Chloride behaved as a conservative ion and moved with the water front, concentrating at 3 cm from the heater. This high concentration could have reduced the solubility of other phases and would have contributed to the drop of sulphate concentration in the pore water in the areas farther away from the hydration front (Fig. 10).

The processes described would have caused the pore water to evolve from sodium bicarbonate in the original material to sodium sulphate type in the hydrated areas and sodium chloride type near the heater.

## 5. Discussion

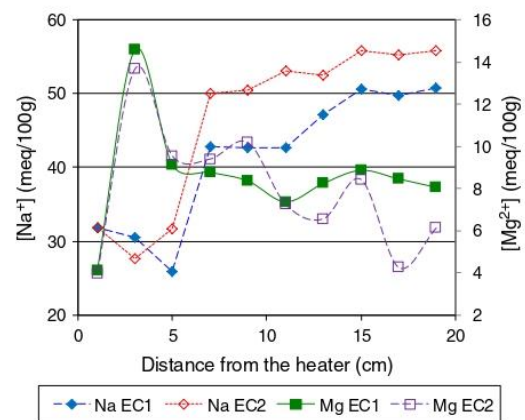
The TH treatment during 5 years of a bentonite column simulating the sealing material in a nuclear waste repository resulted in major changes in the bentonite related to its location with respect to the heater (simulating the waste canister) and the hydration surface (simulating the host rock). These changes led to important gradients along the column with respect to the physical state (water content, dry density) and geochemistry of the bentonite. Other bentonite modifications concerning its microstructure and physico-chemical properties were discussed in Villar et al. (2012).

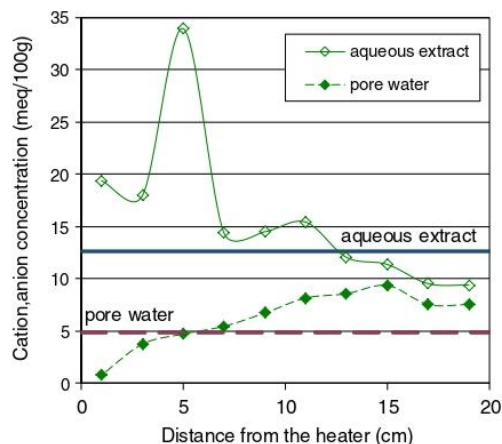
The aqueous extracts showed an overall increase in soluble ions of about 22% after the TH test with respect to the original material. Since the ion input from the hydration water was negligible, this rise should have been caused by the dissolution of slightly soluble minerals during the TH treatment and to the loss of exchangeable positions in the smectite. The increase in water content enhanced these processes, which were more significant towards the hydration surface. The modelling of

**Table 3**

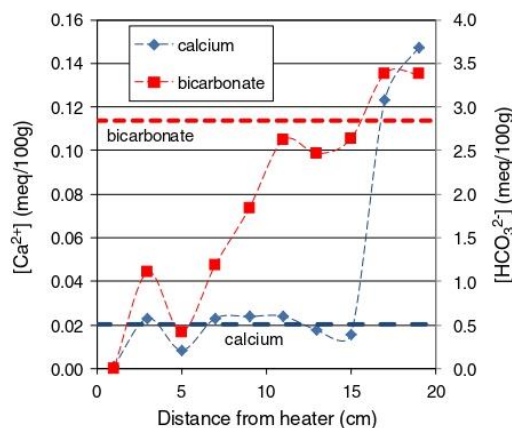
Exchangeable cations (meq/100 g) of the original sample and of the subsamples taken after the TH test (average) determined following two methodologies (EC1 and EC2).

Sample	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Σ EC
MX-80 (EC1)	48.3	1.5	27.3	9.0		86.1
TBT1500 (EC1)	40.6	1.1	29.2	8.4		79.3
MX-80 (EC2)	46.9	2.8	33.5	8.4	0.7	92.1
TBT1500 (EC2)	46.4	3.1	40.8	7.9	0.7	98.9

**Fig. 8.** Sodium and magnesium concentration in the exchange complex after the TH test as determined by two methods (EC1 and EC2).



**Fig. 9.** Ion concentrations along the bentonite column as measured in the aqueous extracts (method SS1) and in the pore water (computed with Phreeqc) (the horizontal lines indicate the values for the original sample).



**Fig. 11.** Calcium and bicarbonate ions concentration in the pore water along the bentonite column as computed with Phreeqc (the horizontal lines indicate the values modelled for the original sample).

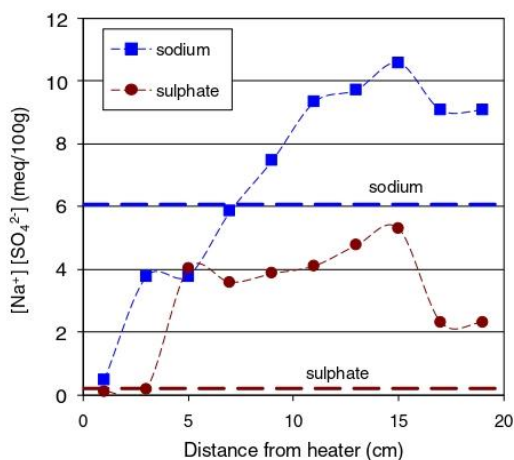
the pore water performed with Phreeqc pointed out to these processes taking place.

Some of the solubilised ions moved away from the hydration surface by advection, since the bentonite reached saturation in this area. The mobility of sodium, calcium, magnesium and sulphate ions was similar, and thus they concentrated and partially precipitated at the same distance from the heater, 5 cm. However, chloride and nitrate ions concentrated closer to the heater surface, at just 3 cm, which would be a consequence of their higher mobility.

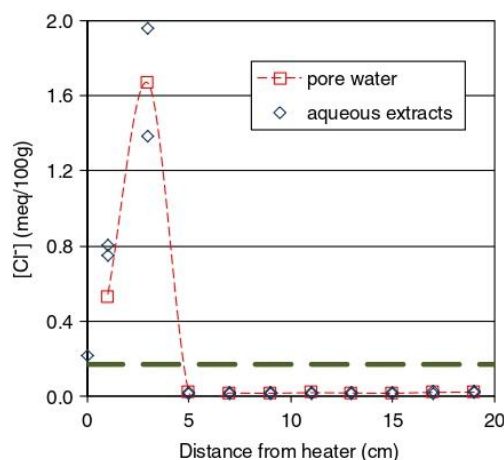
Both the alkalinity and the pH of the aqueous extracts of the samples were on average after TH treatment lower than those of the original material. Two factors could be responsible for this: the increase in the  $\text{CO}_2$  partial pressure due to the high temperature—which could make this gas get away from the system, since the cell was not hermetic—and the decrease in carbonate solubility with temperature. These observations agree with the higher calcite content determined by XRD all along the bentonite column after the TH test. However, in the more hydrated areas, the alkalinity increased above the initial values, and so did

the pH, which could be related to the high buffering capacity of carbonates and bicarbonates. There was also a rise in alkalinity in the area closer to the heater, which could be a consequence of the low water content there, where soluble bicarbonates (probably sodium ones) could have precipitated, hindering the movement of  $\text{CO}_2$  towards cooler areas. In fact, the pore water modelling showed a decrease in pore water sodium and bicarbonate concentration in the proximity to the heater (Figs. 10, 11).

The average cationic exchange capacity as well as the sum of exchangeable cations obtained with method EC1 decreased at the end of the TH test with respect to the initial values, particularly towards the heater (Fig. 13). This could be due to a loss of exchangeable positions or to the replacement of monovalent cations by divalent ones. In fact, the overall content of exchangeable sodium decreased during the TH treatment, whilst that of calcium increased. However, when the sums of divalent and monovalent cations are compared, the loss of exchangeable positions seems to be the predominant process, at least in the 4 cm of the column closer to the heater (Gómez-Espina and Villar, 2013).



**Fig. 10.** Sodium and sulphate ions concentration in the pore water along the bentonite column as computed with Phreeqc (the horizontal lines indicate the values modelled for the original sample).



**Fig. 12.** Chloride concentration along the bentonite column computed with Phreeqc for the pore water and measured in the aqueous extracts (the horizontal lines indicate the values measured in the aqueous extracts of the original sample).



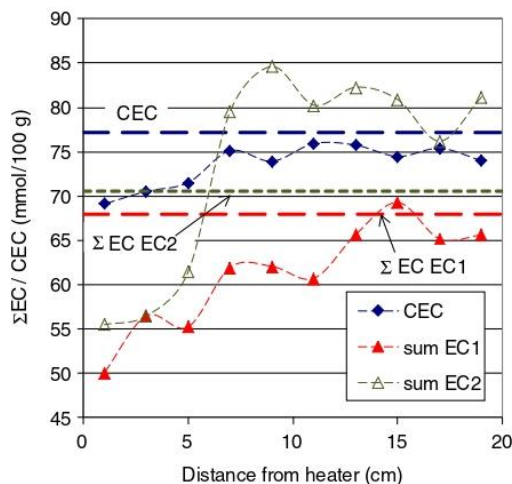


Fig. 13. Cation exchange capacity (CEC) and sum of exchangeable cations obtained with two methods (EC1, EC2) at the end of the TH test (the horizontal lines indicate the values in the original sample).

#### 5.1. Smectite dissolution

The two methods used for the determination of soluble salts in aqueous extracts gave for some ions different concentrations (see section "Soluble salts"). Specifically, method SS2 showed an increase in the average final concentration of aluminium, iron, silicon and magnesium with respect to the original sample, in particular towards the more hydrated upper part of the column (Fig. 14).

A reason for these high concentrations could be the dissolution of a mineral phase during the TH treatment, possibly smectite, favoured by the increase in water content. To check this hypothesis, the relationships between the different ions found in the aqueous extracts were compared with those in the structural formula of the MX-80 bentonite (Montes-H et al., 2003):

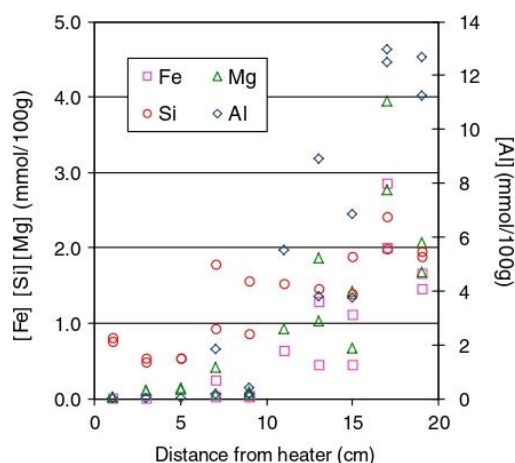


Fig. 14. Element concentrations in the aqueous extracts of the column samples obtained with method SS2.

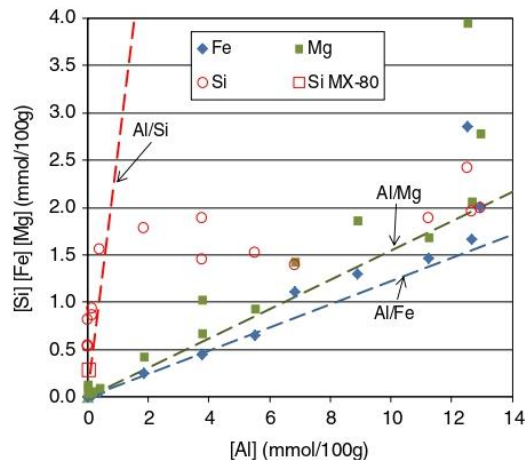


Fig. 15. Si/Al, Fe/Al and Mg/Al ratios measured in the aqueous extracts obtained with method SS2 (points, Table 2) and ratios in the structural formula (lines).

There is a direct, linear relationship of the iron and magnesium concentrations measured with respect to the aluminium one, and a logarithmic relationship between the silicon and aluminium concentrations measured (Fig. 15). The relationships between these ions in the structural formula have also been plotted in the same Figure. The measured Fe/Al and Mg/Al ratios agree quite well with those in the smectite structural formula. However, the Si/Al ratio fits the theoretical relationship of the formula only for aluminium concentrations lower than 0.5 mmol/100 g, i.e., for low dissolution rates. Above this value, the Si/Al ratio is approximately constant and not stoichiometric. Two processes could explain this divergence:

- An incongruent dissolution of smectite that would lead to a predominant dissolution of the octahedral sheet, giving rise to non-stoichiometric Si/Al ratios, since Si is also present in the tetrahedral sheet. The existence of congruent and incongruent dissolution processes in the smectite depending on the test conditions was pointed out by numerous authors (Bauer and Berger, 1998; Furrer et al., 1993; Kohler et al., 2003; Novák and Cícel, 1978; Rozalén et al., 2009).
- The simultaneous dissolution of  $\text{SiO}_2$  (crystalline or amorphous) and smectite, but with a different rate for each species as the test proceeded and the water content increased. The smectite dissolution rate would give rise to a Si concentration high enough to prompt the precipitation of  $\text{SiO}_2$  phases (cristoballite, according to the modelling in Gómez-Espina and Villar (2013)), what would stabilise the Si concentration whilst the Al concentration would continue to increase. In fact, the increase in cristobalite and quartz contents with respect to the original material detected by XRD (Table 1) could respond to this process. Metz et al. (2005) observed a quick initial release of Si in smectite dissolution tests performed at 50 °C and pH 2–3, which was attributed to the dissolution of amorphous silica. As a result, the molar ratio Al/Si in the less hydrated areas was lower than that corresponding to pure smectite, since the original bentonite contains also large quantities of silica phases.

Thus, the presence of Si, Fe and high concentrations of Mg in the aqueous extracts could be explained by the existence of colloids generated during the TH treatment by smectite dissolution. The colloid concentration was computed taking into account the Al and Fe concentrations in the aqueous extracts and the content of these elements in the structural formula. For this purpose, the Mg concentration cannot be used because it is also an exchangeable cation, nor the Si concentration,



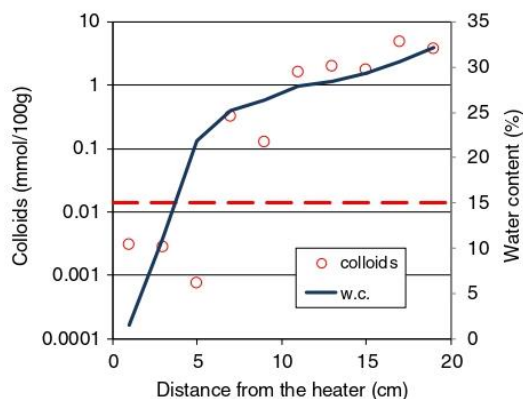


Fig. 16. Computed colloid concentration along the bentonite column and in the original material (horizontal line) and water content measured at the end of the test.

because it can be involved in the precipitation/dissolution processes mentioned above. The results are plotted in Fig. 16, where the colloid concentration seems to be related to the water content of the bentonite, increasing with it. This spatial distribution does not point to the movement of colloids as a process taking place in the system. The formation of colloidal particles, along with dissolution processes, delamination of the crystallites and reorganisation of the layers, could be responsible for the increase in specific surface area with respect to the original value observed in all the bentonite sections except those whose water content was below the initial one (Villar et al., 2012).

This hypothesis would be supported by the overall decrease in smectite content detected by XRD after the thermo-hydraulic test (Table 1). The same processes were observed in a shorter test (500 days) performed under similar conditions, in which a smaller decrease in the smectite content was detected (Gómez-Espina and Villar, 2013). However, in an in situ test in which compacted MX-80 bentonite was submitted for one year to a heater temperature of 130 °C, no variation in the smectite content was observed (Svensson et al., 2011).

Furthermore, applying the Reynolds method an increase in the percentage of illite in the mixed-layer, amounting up to 18% in the more hydrated bentonite, was identified. This percentage could be an overestimation, amongst others because this method implies the assumption that the non-expandable layers are illite ones, whereas it is known that the high-charge smectite layers may collapse irreversibly when K-saturated (Meunier and Velde, 2004; Kaufhold and Dohrmann, 2010). However, the content of  $K^+$  in the interlayer did not change significantly during the test.

On the other hand, the Al/Mg and Al/Fe ratios determined in colloidal particles (Fig. 15) correspond to those of the smectite structural formula and not to those of illite, which could point to a relative increase of illite in the mixed-layer caused by the dissolution of the smectite layers. But the maximum quantity of dissolved smectite estimated from the colloids chemical analyses was 4%, which is very low to explain the increase in interstratified illite from the initial 7% to the 18% estimated in some samples with the Reynolds method. This seems to indicate that either the percentage of illite in the mixed-layer was overestimated or its increase was not only caused by smectite dissolution, but by other mechanisms such as dissolution/precipitation (Boles and Franks, 1979) or solid state (layer by layer) illitization (Hower et al. 1976). The available information has not allowed the clarification of this issue, although the Al/Si ratio of the colloids chemical composition is not high enough to point to dissolution/precipitation as a process responsible for the illite increase.

## 5.2. Influence of methodology on the results obtained

Two different methods were applied to determine the soluble salts, SS1 and SS2. The results agreed quite well, except for magnesium, for which method SS2 gave much higher concentrations (Table 2, Fig. 7). If measurements errors are ruled out, the explanation proposed for this difference is the existence of colloidal particles in the aqueous extracts prepared by both methodologies. However, the acidulation prior to measurement was more intense in the ICP-MS equipment used in method SS2 than in the chromatograph used in method SS1. This would have allowed colloidal particles to be dissolved before the measurement performed in the ICP-MS, which would explain not only the much higher magnesium concentrations determined with method SS2 with respect to method SS1, but also the slightly higher calcium concentrations in the hydration area. The latter would belong to the interlayer, whereas magnesium would also come from the octahedral layer. The existence of colloids in the aqueous extracts would also account for the content of silicon, aluminium and iron measured with the ICP-MS equipment (method SS2). The fact that the discrepancies between both methods were higher in the more hydrated bentonite would confirm the more active formation of colloidal particles in this part of the column.

With respect to the exchangeable cations determination, methods EC1 and EC2 gave similar results, except for calcium, for which much higher concentrations were measured with method EC2. The reason for this divergence has not been found.

## 6. Conclusions

A 20-cm long column of MX-80 bentonite compacted at a nominal dry density of 1.7 g/cm<sup>3</sup> with a water content of 17% was tested in a thermo-hydraulic cell. The test comprised two phases: a heating phase and a 'heating + hydration' phase. The temperature at the ends of the column was initially set at 30 °C. The bottom temperature was gradually increased up to 140 °C. This initial heating phase took 321 days. Then, hydration started and continued for 1510 days (total test duration: 1831 days).

The thermal equilibrium inside the bentonite was quickly reached, whereas the attainment of the hydraulic equilibrium took much longer, due to the high initial water saturation of the bentonite and its low permeability. At the end of the test there were steep water content and dry density gradients along the column. The water content was above the initial one except in the 5 cm closest to the heater.

It is considered that in the upper part of the column, where the water content increased considerably, dissolution processes of the smectite, probably colloidal ones, took place. The X-ray analyses detected a decrease in the overall smectite content, more important in the more hydrated areas, where the percentage of interstratified illite in the smectite also increased. The increase in the (060) spacing of the smectite could suggest an overall increase of Mg in the octahedral layer. The decrease in smectite content was accompanied by a rise in cristobalite, feldspars and calcite with respect to the original content, although these could be partly relative increases resulting from the comparison with the reduced smectite content, particularly in the case of feldspars.

The increase in water content gave also place to the dissolution of low-solubility mineral phases and the loss of exchangeable positions in the smectite, which increased the quantity of soluble salts in the pore water. Some of the solubilised ions were transported by advection; sodium, calcium, magnesium and sulphate having similar mobility and concentrating and precipitating as soluble salts at 5 cm from the heater, whereas chloride and potassium had higher mobility and concentrated at 3 cm from the heater.

The chemistry of the pore water was modelled using the Phreeqc software. The dissolution and transport processes resulting from the thermo-hydraulic treatment modified considerably the initial composition of the pore water, which was initially of sodium bicarbonate type



and evolved to sodium sulphate type in the hydrated areas and to sodium chloride type in the proximity to the heater, due to the low degree of water saturation.

These geochemical and mineralogical transformations did not reduce significantly the swelling capacity of the bentonite, which was high enough to deform the Teflon cell and cause the sealing of the two bentonite blocks that constituted the column.

When extrapolating these results to the real case it has to be taken into account that the conditions the bentonite experienced in the laboratory were not exactly the same as the repository ones. Firstly, because the temperatures in the bentonite were lower than those prevailing in a repository, due to different geometry and the heat losses of the cell; and secondly, because of the strong evaporation that took place in this cell, which became non-hermetic during the test, allowing the vapour phase to escape from the system. Moreover, deionised water –more aggressive than groundwater– was used to hydrate the bentonite. Finally, although this can be considered a very long laboratory test, its duration is not comparable to the repository life.

### Acknowledgements

The research leading to these results received funding from ENRESA (Spanish Agency for Nuclear Waste Management) and the European Atomic Energy Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007–2011) under Grant Agreement no. 249681, the PEBS project. A. Ledesma (Technical University of Catalonia, Barcelona) and Manuel Velasco (DM-Iberia, Madrid) helped in the design of the TH test. J.M. Barcala, R. Campos, J. Aroz, F.J. Romero, A.M. Fernández, A. Garralón, L. Sánchez, A. Escribano and L. Gutiérrez-Nebot (CIEMAT) collaborated in the laboratory tests, which were all performed in CIEMAT laboratories.

### References

- Akesson, M., Jacinto, A.C., Gatabin, C., Sanchez, M., Ledesma, A., 2009. Bentonite THM behaviour at high temperatures: experimental and numerical analysis. *Geotechnique* 59 (4), 307–318.
- Bauer, A., Berger, G., 1998. Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80 °C. *Appl. Geochem.* 13 (7), 905–916.
- Boles, J.R., Franks, S.G., 1979. Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas, implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *J. Sed. Petrol.* 49, 55–70.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2009. Experimental and modelling studies on the pH buffering of MX-80 bentonite porewater. *Appl. Geochem.* 24 (3), 419–425.
- Chapman, N., McCombie, C., 2003. Principles and standards for the disposal of long-lived radioactive wastes. Waste Management Series 3. Elsevier, Amsterdam (277 pp.).
- Delany, J.M., Lundeen, S.R., 1990. The LLNL Thermodynamic Database. Technical Report UCRL-21658, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.
- Furrer, G., Zysset, M., Schindler, P.W., 1993. Weathering kinetics of montmorillonite: Investigations in batch and mixed-flow reactors. In: Manning, D.A.C., Hall, P.L., Hughes, C.R. (Eds.), *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions*. The Mineralogical Society Series. Springer, pp. 243–262.
- Gómez-Espina, R., Villar, M.V., 2010. Geochemical and mineralogical changes in compacted MX-80 bentonite submitted to heat and water gradients. *Appl. Clay Sci.* 47 (3–4), 400–408.
- Gómez-Espina, R., Villar, M.V., 2013. Modificaciones en la bentonita MX-80 compactada sometida a tratamiento termo-hidráulico. 1290. CIEMAT, Madrid.
- Grim, R.E., Kulbicki, G., 1961. Montmorillonite–high temperature reactions and classification. *Am. Mineral.* 46 (11–12), 1329–1369.
- Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M.E., Perry, E.A., 1976. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: I. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.* 87 (5), 725–737.
- Karlund, O., Olsson, S., Nilsson, U., 2006. Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials. Technical Report TR-06-30. SKB, Stockholm (117 pp.).
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., 2010. Stability of bentonites in salt solutions: II. Potassium chloride solution – Initial step of illitization? *Appl. Clay Sci.* 49 (3), 98–107.
- Kohler, S.J., Dufaud, F., Oelkers, E.H., 2003. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (19), 3583–3594.
- Metz, V., Amram, K., Ganor, J., 2005. Stoichiometry of smectite dissolution reaction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (7), 1755–1772.
- Meunier, A., Velde, B.D., 2004. Illite: origins, evolution, and metamorphism. 2nd edition. Springer, Berlin 286 pp.
- Montes-H, G., Duplay, J., Martinez, L., Mendoza, C., 2003. Swelling–shrinkage kinetics of MX80 bentonite. *Appl. Clay Sci.* 22 (6), 279–293.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd edition. Oxford University Press, Oxford 332 pp.
- Müller-Vonmoos, M., Kahr, G., 1983. Mineralogische Untersuchungen von Wyoming Bentonite MX-80 und Montigel. NTB 83–12. Nagra, Baden (15 pp.).
- Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P., Rantanen, J., Uusheimo, K., 1987. Diffusion of uranium and chloride in compacted sodium bentonite. YJT-87-14. Technical Research Center of Finland–Reactor Laboratory, Helsinki.
- Novák, I., Cícel, B., 1978. Dissolution of smectites in hydrochloric acid: II. Dissolution rate as a function of crystallochemical composition. *Clay Clay Miner.* 26 (5), 341–344.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)—a computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99–4259. U.S. Geological Survey.
- Reynolds, R.C., 1980. Interstratified clay minerals. In: Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. Mineralogical Society, London, pp. 249–303.
- Rozalén, M., Huertas, F.J., Brady, P.V., 2009. Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (13), 3752–3766.
- Sandén, T., Goudarzi, R., de Combarieu, M., Åkesson, M., Hökmark, H., 2007. Temperature buffer test – design, instrumentation and measurements. *Phys. Chem. Earth* 32 (1–7), 77–92.
- Svensson, D., Dueck, A., Nilsson, U., Olsson, S., Sandén, T., Lydmark, S., Jägerwall, S., Pedersen, K., Hansen, S., 2011. Alternative buffer material. Status of the ongoing laboratory investigation of reference materials and test package 1. Technical Report TR-11-06. SKB, Stockholm (146 pp.).
- Villar, M.V., 2005. MX-80 bentonite. Thermo-hydro-mechanical characterisation performed at CIEMAT in the context of the Prototype Project. CIEMAT Technical Report 1053. CIEMAT, Madrid, Spain (39 pp.).
- Villar, M.V., Gómez-Espina, R., Gutiérrez-Nebot, L., Campos, R., Barrios, I., 2012. Physical changes in MX-80 bentonite saturated under thermal gradient. ANDRA 5th International Meeting Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Montpellier, October 2012 (Abstracts, pp 312–313, AP/PTO/10).

*Clay Minerals*, (2016) **51**, 145–160

## Time evolution of MX-80 bentonite geochemistry under thermo-hydraulic gradients

R. GÓMEZ-ESPINA<sup>1</sup> AND M.V. VILLAR<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> *Universidad Andres Bello, Carretera Concepción-Talcahuano, 7100 Concepción, Chile*

<sup>2</sup> *CIEMAT, Avd. Complutense 40, 28040 Madrid, Spain*

(Received 31 May 2015; revised 1 February 2016; Guest editor: Maarten Van Geet)

**ABSTRACT:** Two 20-cm long columns of MX-80 bentonite compacted at a nominal dry density of 1.7 g/cm<sup>3</sup> with a water content of 17% were tested in thermo-hydraulic (TH) cells with the aim of simulating the conditions of a sealing material in a nuclear waste repository. On top of the columns a hydration surface simulated the host rock supplying groundwater and at the bottom a heater simulated the waste canister. The tests comprised two phases: a heating phase and a 'heating + hydration' phase. The temperatures at the ends of the columns were set during the last phase to 30°C at the top and 140°C at the bottom, respectively. The thermo-hydraulic treatment resulted in major changes along the bentonite columns. These changes led to significant gradients along the column with respect to the physical state (water content, dry density) and geochemistry of the bentonite. Smectite dissolution processes occurred. As a result, colloids were probably produced, particularly in the more hydrated areas. In the warmest part of the columns precipitation of carbonates took place, caused by their solubility decrease with temperature and the evaporation. The increase in water content reduced the ionic strength of the pore water in the more hydrated areas where species such as gypsum were dissolved. The solubilized ions were transported towards the bottom of the columns; Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> moved at a similar rate and K<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> moved farther. These solubilized ions precipitated in the form of salts farther away along the columns as the test was longer. The TH treatment implied the loss of exchangeable positions in the smectite, particularly towards the heater. The cation exchange complex was also modified.

**KEYWORDS:** bentonite, engineered barriers, nuclear waste, pore water, thermo-hydraulic treatment.

Many countries have developed concepts for the disposal of radioactive waste that rely on its isolation from the environment by using a combination of natural (host rock) and engineered barriers (container, sealing materials). Most of the deep geological repository concepts which are considering the use of bentonite-based sealing materials around the radioactive waste canisters foresee temperatures in the engineered barrier of <100°C. The choice of this limit temperature intends to rule out alteration and

degradation processes in the bentonite and guarantee its stability (Wersin *et al.*, 2007). Some doubts exist, however, about the actual significance of this limit, which has a high cost in terms of time of canister cooling before final deposition and size of the repository. Hence, both theoretical studies and reviews (Karlund & Birgesson, 2006; Wersin *et al.*, 2007) and laboratory and field tests have been undertaken with the aim of assessing the significance of this threshold and its actual consequences for bentonite performance.

Several field tests that applied temperatures of >100°C to a bentonite buffer were performed at the Äspö Hard Rock Laboratory (HRL, Sweden), namely the Long Term Test of Buffer Material (LOT) and the

\* E-mail: mv.villar@ciemat.es

DOI: 10.1180/claymin.2016.051.2.03



Temperature Buffer Test (TBT) experiments. Other recently dismantled field tests performed in Äspö in which the MX-80 bentonite was subjected to lower temperatures were the Prototype Repository and the Canister Retrieval Test (CRT). All of them were conducted by the Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (SKB), sometimes in cooperation with other institutions.

In the *in situ* LOT experiment, heaters were installed in vertical boreholes drilled in the granitic rock. The 10-cm gap between the heater tube and the host rock was filled with blocks of MX-80. In particular, the LOTA0 and A2 parcels were in operation for 1.5 and 6 y, respectively, with the heater set to 130°C. The experimental measurements of these tests were reported by Karnland *et al.* (2009, 2011) and Olsson & Karnland (2011).

The Prototype field test consisted of six deposition holes, each containing a full-scale buffer of compacted MX-80 surrounding a copper canister equipped with heaters. After 8 y of operation the buffer of two deposition holes was retrieved and analysed. The temperature in the buffer had never exceeded 85°C and it had been hydrated naturally by the surrounding granite groundwater (Olsson *et al.*, 2013).

In the CRT field experiment a full-size copper canister was surrounded by bentonite blocks in a deposition hole excavated in the granitic bedrock. Before dismantling, this buffer was hydrated artificially with a natural Na-Ca-Cl-type groundwater for 5 y while the temperature at the canister surface was kept at 95°C (Dueck *et al.*, 2011).

The Temperature Buffer Test (TBT project) was a full-scale test for radioactive waste disposal that aimed to improve the understanding of the thermo-hydro-mechanical behaviour of buffers with a temperature around and above 100°C during the water-saturation transient. ANDRA ran this test at the Äspö HRL in cooperation with SKB. Two heaters were stacked in a vertical hole drilled in the granite and surrounded by compacted blocks of MX-80 (Sandén *et al.*, 2007). The distance between the heater surface and the host rock was 51 cm. For ~1700 days the highest temperature at the heater surface was 135–145°C, but during the last 600 days it was close to 160°C. The bentonite barrier was hydrated artificially from the rock surface with granitic water for 1500 days and then with deionized water. The experiment was dismantled after an operational time of almost 7 y (Åkesson, 2012) and the hydro-mechanical and geochemical characteristics of the bentonite were analysed (Åkesson *et al.*, 2012).

Complementary to the large-scale *in situ* tests, laboratory thermo-hydraulic (TH) tests reproducing the thermal and hydraulic conditions in the bentonite barrier of a repository can be carried out. The advantages of these tests are that the boundary conditions are better controlled and that they are less costly and easier to perform. Because of their simple configuration they are also very useful for identifying and quantifying processes and for validating numerical models (Villar *et al.*, 2008). To simulate the conditions of the TBT field test in the laboratory, cylindrical blocks of MX-80 were subjected in TH cells to heating and hydration by opposite ends. Two tests were performed and dismantled after 1.4 (TBT500) and 5 y (TBT1500) of operation. Upon dismantling, water content, dry density, physical properties, geochemistry and mineralogy were determined in different positions along the bentonite columns (Gómez-Espina & Villar, 2010b, 2015). This paper analyses jointly the results of the two laboratory tests from the perspective of the evolution of the geochemical and mineralogical changes observed over time. In the Discussion section these results are compared with those obtained in the *in situ* tests mentioned above.

## MATERIALS AND METHODS

The bentonite MX-80 (Wyoming, USA) was supplied in the form of Na-homogenized powder. The batch used in this work consisted of montmorillonite (92%), cristobalite (1%), quartz (1%), feldspars (5%) and traces of calcite, gypsum, dolomite, halite and pyrite. The smectitic phase was actually a smectite-illite interstratified with 6–7% of illite layers. The solid grain density was 2.72 g/cm<sup>3</sup>.

The TH tests were performed in cells made of Teflon® (described by Gómez-Espina and Villar, 2010a, 2013), used to prevent lateral heat conduction as much as possible (Fig. 1). The initial internal diameter of the cell was 7 cm and the inner length was 20 cm, but during the course of the experiments the Teflon® was deformed and the diameter increased slightly (see below). Two 10-cm long cylindrical blocks of MX-80 compacted with a nominal water content of 17% at a target dry density of 1.70 g/cm<sup>3</sup> were stacked inside the cell. The material was prepared in two blocks because of the difficulty in compacting uniaxially a single 20 cm-long block, which would, in addition, have a significant density gradient along it. Furthermore, the joint between the two blocks mimicked those between blocks in the actual barrier. The bottom part of the cell was a planar stainless steel



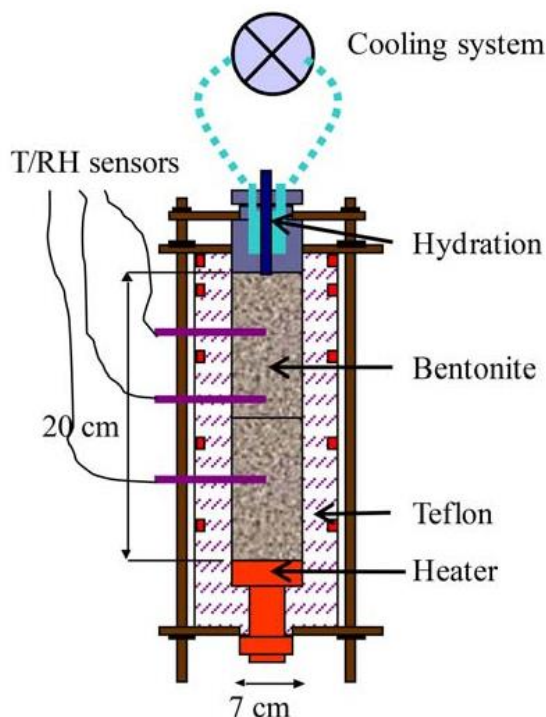


FIG. 1. Schematic design of the thermo-hydraulic cells.

heater. The hydration took place through the upper plug. Deionized water taken from a deposit placed 80 cm above the top of the cell was used. A cooling system was installed on top of the cells to maintain a constant temperature of 30°C. The column was instrumented with three capacitive sensors that measured relative humidity and temperature inside the bentonite during the tests.

The tests started with a heating phase in which the heater temperature was increased progressively up to 140°C, in 8 days in the case of test TBT500 and in 202 days in the case of test TBT1500. The total duration of the heating phase was 28 days for test TBT500 and 321 days for test TBT1500. After this period, hydration started from the top of the columns while the heating was maintained. This “heating + hydration” phase continued for 496 and 1510 days more, respectively. Although in the large-scale field test natural hydration occurred from the moment the buffer was installed and was already taking place when heating started, in the laboratory tests the two processes were initially separated in order to be able to tell apart the effects of heating and of hydration on the bentonite temperature and humidity evolution.

At the end of the TH treatment, the cells were dismantled and the clay blocks were extracted. Once

extracted, the bentonite columns were cut into ten cylindrical sections, 2 cm thick, and used for the different analyses. Water content, dry density, specific surface area, porosity and basal spacings were also determined and the results are reported in detail elsewhere (Villar *et al.*, 2012; Gómez-Espina & Villar, 2010a, 2013). For the postmortem determinations reported here, the following methods were used (Gómez-Espina & Villar, 2013): (1) The gravimetric water content was determined in duplicate for each sample by oven drying them at 110°C for 48 h. To calculate the dry density, the volume of the specimens was determined by immersing them in a recipient containing mercury and by weighing the mercury displaced. (2) X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained from random powders and in oriented aggregates of the <2 µm size fraction and from the size fraction of between 2 and 20 µm. The powders were obtained by grinding the samples to a size of <53 µm after having dried them at 65°C for 24 h. The small fractions were obtained by dispersion and sedimentation in deionized water. (3) Two different procedures were used to determine the content of soluble salts in duplicates (test TBT1500) or triplicates (test TBT500) of each section: (i) SS1: aqueous extracts with a solid/liquid ratio of 1:8 were prepared by dispersing 5 g of ground, oven-dried sample in 40 mL of deionized water. After 24 h of agitation, centrifugation at 15,500 rpm and filtration by 0.45 µm, the pH and the electrical conductivity of the aqueous extract were measured. The ions in the extract were measured using a chromatograph with a detection limit of 0.1 ppm. The carbonate and bicarbonate content in test TBT1500 was computed as total alkalinity, assuming it as the balance difference between anions and cations. In test TBT500 the alkalinity was measured by potentiometric titration. (ii) SS2: aqueous extracts with a solid/liquid ratio of 1:16 were prepared by dispersing 2.5 g of ground, air-dried sample in 40 mL of deionized water. The mixtures were agitated for 48 h, centrifuged at 15,500 rpm and filtered through a 0.22 µm cellulose membrane. The extracts were analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for cations and by ionic chromatography for anions. Na and K contents were determined by flame spectrophotometry. The alkalinity was measured by potentiometric titration. (4) To determine the cation exchange capacity (CEC), the exchange sites of the smectite were saturated with a Cu-trien complex (Meier & Kahr, 1999). The variations in the absorbance of the aqueous extracts, measured by spectrophotometry, with respect to the



absorbance in the initial Cu-trien solution, gave the CEC value. Duplicates from every section were prepared and analysed. (5) Two procedures were used to determine the exchangeable cations in duplicate for each sample: (i) EC1: The exchangeable cations were analysed in aqueous extracts obtained by adding to the MX-80 a 0.5 N solution of  $\text{CsNO}_3$  with a solid/liquid ratio of 1:8. The cation content was determined by chromatography. (ii) EC2: the aqueous extracts were prepared by adding to the bentonite a 0.5 N solution of  $\text{CsNO}_3$  with a solid/liquid ratio of 1:16. The pH of the solution was fixed to 8.2 to avoid the dissolution of carbonates. Na and K were measured using flame spectrophotometry and the remaining cations using ICP-MS.

## RESULTS

During the initial heating phase the sensors placed inside the bentonite recorded a quick stabilization of temperature in response to the heater-temperature changes. Water vapour moved away from the heater, but because of the initially high water saturation of the bentonite and its low permeability, the attainment of the hydraulic equilibrium took a very long time, about 300 days in test TBT1500. In fact, when hydration started in test TBT500 there was no hydraulic equilibrium along the column. Besides, because the heating phase was much shorter in test TBT500 (28 vs. 321 days), the initial drying of the bentonite close to the heater was not very intense in this test, whereas at the end of the heating phase the lower half of column TBT1500 had relative humidity which was less than the initial one (41% vs. 73%). The beginning of hydration did not mean any major change in the temperature distribution within the MX-80; the relative

humidity tended to increase at all locations, however (Gómez-Espina & Villar, 2015).

At the end of the 'heating + hydration' phase the cells were dismantled and the bentonite columns were extracted. The joint between the two blocks that constituted the column in test TBT1500 was sealed as a consequence of the water content increase, but at the end of test TBT500 the two blocks were still separate. The initial and final characteristics of the tests are shown in Table 1, where  $w$  stands for water content and  $\rho_d$  for dry density. The final dry densities were less than the initial densities due to the expansion of the MX-80 on saturation, which was allowed by the Teflon® cell deformation. This means that the bentonite was able to develop swelling pressure against the cell wall. Because the longest test reached greater water content, the swelling was also higher and the final average dry density was less. The columns were subsampled in ten 2 cm-thick cylindrical sections in which water content and dry density were determined. A sharp water-content gradient was observed along the columns, as well as a dry density gradient. In the part of the columns where the water content had increased because of hydration, swelling occurred and the dry density of the bentonite decreased. Conversely, in the areas which were dried by the effect of heating, the water content decreased below the initial one and the dry density increased, because of the bentonite shrinkage caused by drying and of the contraction caused by the expanding wet bentonite. Note that no cracks were observed upon dismantling indicating that the dry bentonite experienced an overall contraction. The final water contents along the bentonite columns in the two tests and the steady temperatures along the columns during the tests are shown in Fig. 2. The thermal gradient close to the heater was very steep, and the heat losses through the bottom and walls of the cells were significant. The relation between high temperature and intense drying was highlighted here. Upon dismantling, the o-rings at the bottom of the cells were seen to be damaged; the vapour phase might escape during the tests, therefore contributing to the intense drying of the bentonite closest to the heater.

## Mineralogy

The mineral phases identified in the XRD patterns of the powder samples were assessed semi-quantitatively by measuring the area of the diagnostic peak of each mineral and correcting it by taking into account the reflecting factors (Moore and Reynolds, 1997). The

TABLE 1. Initial and final characteristics of the TH tests.

Test	TBT500	TBT1500
Initial $w$ (%)	15.8	16.9
Initial $\rho_d$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.72	1.69
Duration of heating phase (days)	28	321
Duration of heating + hydration phase (days)	496	1510
Final average $w$ (%)	18.4	23.0
Final <sup>1</sup> $\rho_d$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.66–1.68	1.56–1.59

<sup>1</sup> the change in dry density was caused by the deformation of the Teflon cell during the TH tests.

TABLE 2. Ionic balance in the two laboratory tests (an upward/downward arrow indicates that the concentration was greater/smaller than in the original sample; two arrows indicate that the change was greater than in the other test).

Exchangeable cations	TBT500	TBT1500	Soluble salts	TBT500	TBT1500
Na <sup>+</sup>	↓	↓↓	Na <sup>+</sup>	↑	↑↑
K <sup>+</sup>	↓	↓↓	K <sup>+</sup>	↑	↑
Ca <sup>2+</sup>	↑	↑↑	Ca <sup>2+</sup>	↓	↑
Mg <sup>2+</sup>	↓	↓	Mg <sup>2+</sup>	↓	↑
			Cl <sup>-</sup>	↑↑	↑
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	↑	↑
			Alkalinity	↓↓	↓

results for column TBT500 presented previously by Gómez-Espina & Villar (2010a,b) were reprocessed following the same systematic procedure as for column TBT1500. An overall decrease in the smectite content with respect to the initial value took place, especially in the most hydrated areas and in the longer test (Fig. 3). On the other hand, the overall contents of cristobalite, quartz, feldspars and calcite increased. These were probably relative increases caused by the decrease in the smectite content, because proportions of each mineral were recalculated in order to sum to 100%. The calcite increase, which seemed to be particularly sharp at 3 cm from the heater in test TBT1500, could have been caused by the increase in the system temperature which reduces calcite solubility.

In the XRD traces, the *d* spacings of the 060 reflections increased towards the heater indicating an increase in the Mg content of the octahedral sheet (Grim and Kulbicki, 1961). This effect was more significant in the longer test.

The *d*<sub>001</sub> reflection of the glycolated oriented aggregates showed values in the original sample of

1.703 nm that were maintained after the TH tests, except in the middle part of the columns, where it decreased to values close to 1.640 nm. This is an indication of the preservation of the smectite swelling ability. Quantification of the amount of illite in the mixed layers was performed by applying the Reynolds (1980) method to the glycolated oriented aggregates of the samples. The results obtained for the two columns and the original material are shown in Fig. 4. In the original material the amount of interstratified illite was greater in the finest fraction. Besides, the TH treatment led to this amount being increased significantly in the upper half of the column of the longer test.

#### Soluble salts (aqueous extracts)

The amount of soluble salts was determined by performing aqueous extracts following two different procedures, SS1 and SS2. Method SS2 consisted of an intense acidification that resulted in the dissolution of smectite colloidal particles present in the aqueous extracts, and resulted in higher concentrations of Mg and the presence of Si, Al and Fe in the aqueous extracts (Gómez-Espina & Villar, 2013, 2015). For the sake of clarity only the results obtained with method SS1 are presented here.

The amount of soluble salts measured in the aqueous extracts increased with respect to the original content in the two tests, except in the 5 cm closest to the hydration surface. The overall increase in soluble-salt content was of 22% in test TBT1500 and of 15% in test TBT500. It was particularly high at 9 cm from the heater in the shorter test and at 5 cm from the heater in the longer one.

The main cation in the aqueous extracts was Na<sup>+</sup> and the major anion was SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. The distribution of these

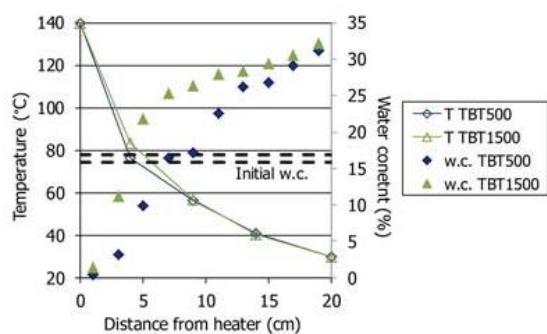


FIG. 2. Steady temperatures and final water content of the bentonite along the columns.



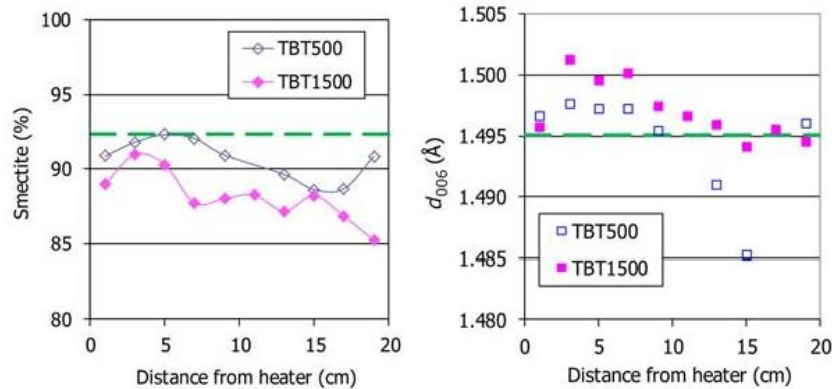


FIG. 3. Smectite content and  $d_{060}$  spacing along the columns and in the original material (dashed lines) as determined by XRD.

ions along the columns followed the patterns described in the previous paragraph for the overall soluble salt content (Fig. 5). The concentrations of Ca and Mg changed along the columns following similar patterns to those of Na and sulfate. The amounts of all these ions also increased slightly when in contact with the heater. The distribution of  $\text{Cl}^-$  along the columns was different, because it was concentrated mainly at 3 cm from the heater in the two tests (Fig. 6). The final average content in the aqueous extracts of all these ions was greater than in the original material, except for Ca and Mg in test TBT500.

Both the pH and the alkalinity of the aqueous extracts after the TH tests were smaller, on average, than in the original material. The more pronounced

decrease took place at 7–10 cm from the heater in test TBT500 and at 5 cm from the heater in test TBT1500. From these low-pH areas, the pH increased in both tests towards the heater and towards the hydration surface, particularly in the longer test. In particular, the pH and the alkalinity close to the hydration surface were above the initial values in test TBT1500 (Fig. 7).

#### Pore-water modelling

The composition of the pore water was deduced through geochemical modelling from the aqueous-extracts results following the methodology described by Gómez-Espina & Villar (2010a, 2013, 2015). This included correcting the ion concentrations measured in the aqueous extracts (with method SS1) by computing the concentration of each ion in the pore water according to the actual solid:liquid ratio in each sample during the TH test, taking into account the dry density and water content in each section. The concentrations obtained were very high for all ions, for which reason the theoretical solution would be oversaturated with respect to several potential mineral phases. To calculate the actual ion concentration in this oversaturated pore solution, the geochemical modelling software *PHREEQC* (Parkhurst & Appelo, 1999) was used, with the database *lnl.dat*, recommended for high temperatures. This database uses activity coefficients computed with the Debye-Hückel equation, which is not entirely correct for high-salinity values (Appelo, 2015). The *lnl.dat* database includes elements such as Al and Si, however, which are fundamental when dealing with clay systems and are not included in other databases more suitable for high salinities. The actual temperatures during the test in

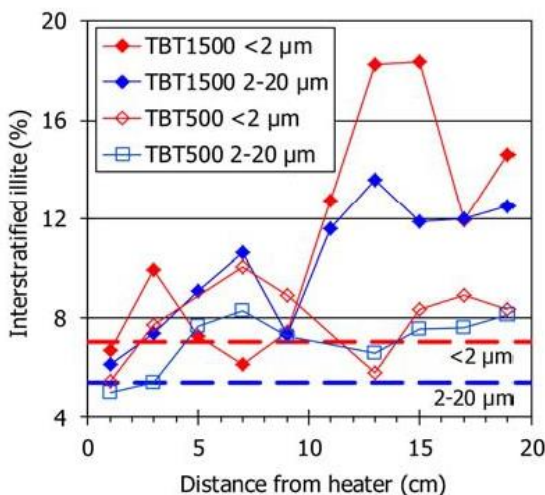


FIG. 4. Interstratified illite content along the columns and in the original material (dashed lines) as determined in the glycolated aggregates of two clay fractions.

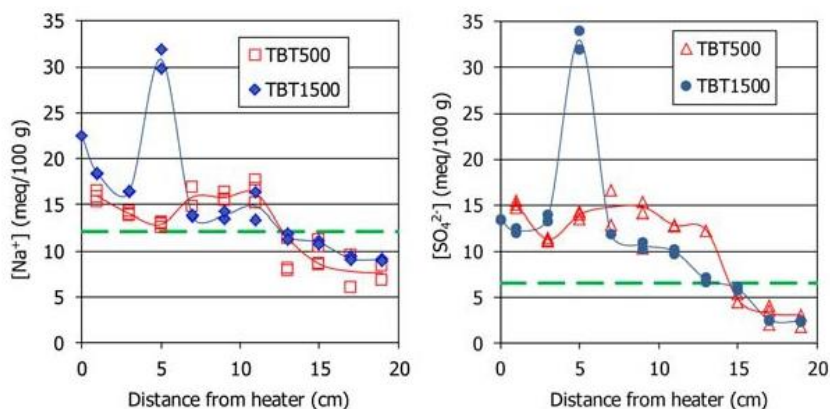


FIG. 5. Na and  $SO_4^{2-}$  concentrations in the aqueous extracts of samples of the two TH tests and of the original material (dashed lines).

each section (Fig. 2) were taken into account to select the equilibrium constant for each mineral phase, whereas a pH value of 8 was used for all the sections. The results obtained are plotted in Fig. 8. The difference between the concentrations measured in the aqueous extracts (once corrected) and computed for the pore water would have been caused by the dilution of soluble salts during the aqueous-extract preparation process.

Because of the dissolution of low-solubility species and of the loss of exchangeable positions in the smectite, the amount of soluble salts in the pore water increased with respect to the original value in the more

hydrated areas and in the longer test. The increase in water content caused the pore water to be more diluted after the TH tests, however, and its ionic strength decreased with respect to the original, particularly in the longer test in which the water content was greater. Only in the 3 cm closest to the heater was the ionic strength of the pore water greater than the initial pore water, because of the evaporation and water loss (Fig. 9).

The concentrations of Na, Ca, Mg and sulfate, as well as the alkalinity decreased towards the heater. The

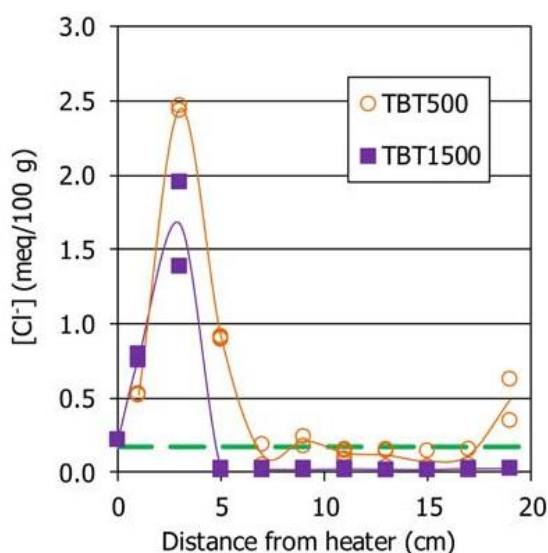


FIG. 6.  $Cl^-$  concentration in the aqueous extracts of samples of the two TH tests and of the original material (dashed line).

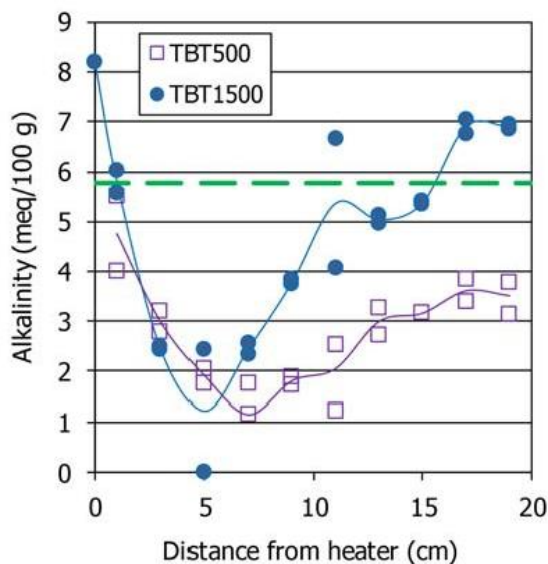


FIG. 7. Alkalinity of the aqueous extracts of samples of the two TH tests and of the original material (calculated as sum of carbonates and bicarbonates for test TBT500 and as difference between cations and anions in test TBT1500).

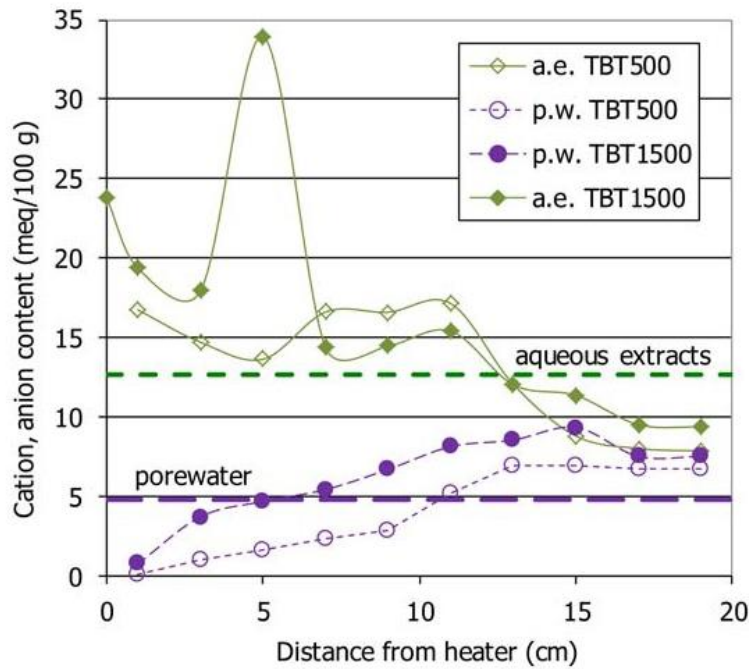


FIG. 8. Ion content along the bentonite columns and in the original material (dashed lines) as measured in the aqueous extracts (a.e.) and computed using *PHREEQC* in the pore water (p.w.)

overall sulfate content increased in the pore water, especially in the longer test and the distribution along the columns followed the same pattern as for Na, decreasing towards the heater (Fig. 10) indicating that near the heater the pore water would be in equilibrium with thenardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). On the other hand, the

alkalinity decreased significantly with respect to the original material in both tests, particularly in the shorter one (Fig. 11). The distribution of Ca seemed to be coupled to the alkalinity.

Chloride behaved as a conservative ion and moved with the water front, concentrating at 3 cm from the

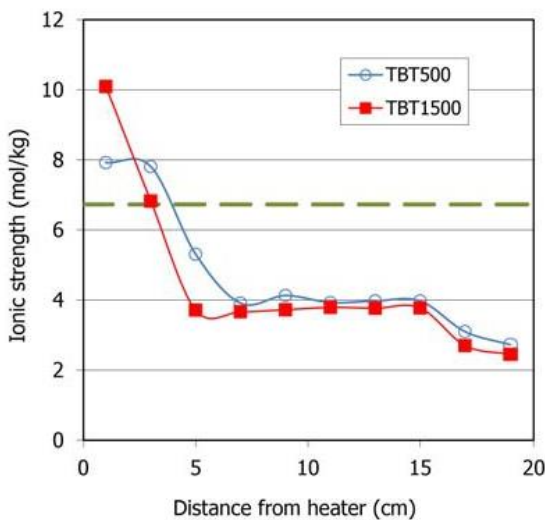


FIG. 9. Modelled ionic strength of the pore water along the bentonite columns and in the original material (dashed line).

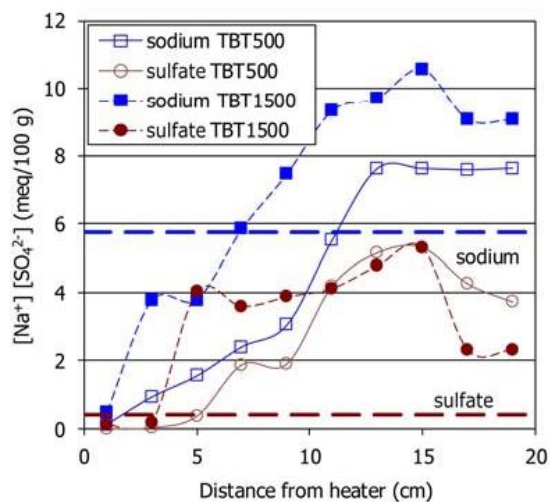


FIG. 10. Calculated alkalinity of the pore water along the bentonite columns and in the original material (dashed line).



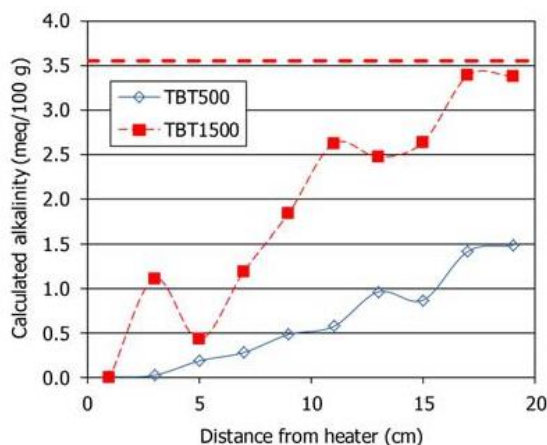


FIG. 11. Calculated concentration of Na and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the pore water along the bentonite columns and in the original material (dashed line).

heater in the longer test and at 5 cm from the heater in test TBT500 (Fig. 12). The chloride content decreased close to the heater because of its equilibrium with halite. Otherwise, the  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$  concentrations in the pore water obtained by modelling were the same as those measured in the aqueous extracts, because their concentrations were below saturation for any soluble salt. The Mg concentration in the pore water of test TBT1500 was also the same as in the aqueous extracts, *i.e.* below saturation.

According to the modelling, the soluble salts in the solid phase and in equilibrium with the pore water would be Na and Ca sulfates, specifically gypsum in

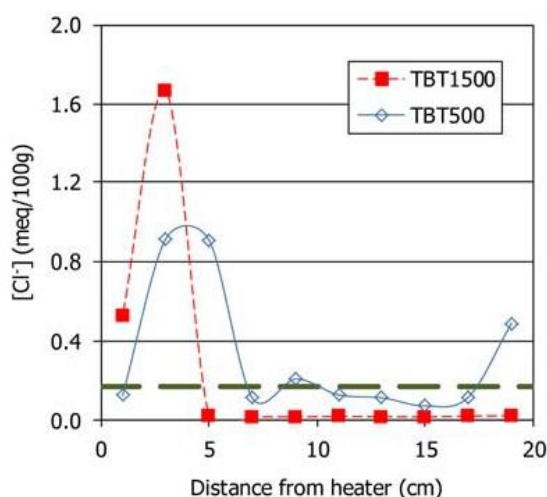


FIG. 12. Calculated concentration of chloride in the pore water along the bentonite columns and in the original material (dashed line).

the more hydrated area and glauberite ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ) in the central areas of the columns. Thenardite precipitation would control the equilibrium with Na. In the drier bentonite the equilibrium would be controlled by thenardite and halite in test TBT500 and by thenardite and anhydrite in test TBT1500.

Overall the pore water evolved from Na bicarbonate type to Na sulfate type in the hydrated areas and to NaCa type close to the heater, because of the low degree of water saturation.

#### Cation exchange capacity and exchangeable cations

The CEC and the composition of the exchangeable complex were determined in duplicates of the ten sections defined at the end of the TH tests. The average CEC value obtained for the whole column in test TBT1500 was 60.6 mmol/100 g and in test TBT500, 56.2 mmol/100 g, which are less than the original value for MX-80 (64.2 mmol/100 g). The loss in exchange capacity was particularly significant close to the heater. The sum of exchangeable cations also reflected this loss in exchangeable positions and the trend to decrease towards the heater.

The cation exchange complex was also modified as a consequence of the TH treatment. The exchangeable cations were determined in duplicate for each sample following the procedures EC1 and EC2. The results obtained with the two methods were coherent and showed the same patterns, except for Ca (Gómez-Espina & Villar, 2013, 2015). The average amount of exchangeable Na and Mg along the columns was lower than in the original material. Moreover, the amount of exchangeable Na decreased in both tests towards the heater – more significantly in the longer test – whereas the overall amount of exchangeable Mg increased in the longer test, mainly at 3 cm from the heater (for the sake of clarity in Fig. 14, only the results obtained using method EC1 are shown). The average Ca content in the interlayer also increased slightly over time; hence the final average value was greater in test TBT1500. For this cation the two methods gave notably different results in absolute terms, although the trends along the columns were similar, with a decrease in exchangeable Ca near the hydration surface and an increase at ~5 cm from the heater, more acute in the longer test (Fig. 15).

#### DISCUSSION

The two laboratory tests reported here simulated the conditions of the bentonite barrier in a radioactive

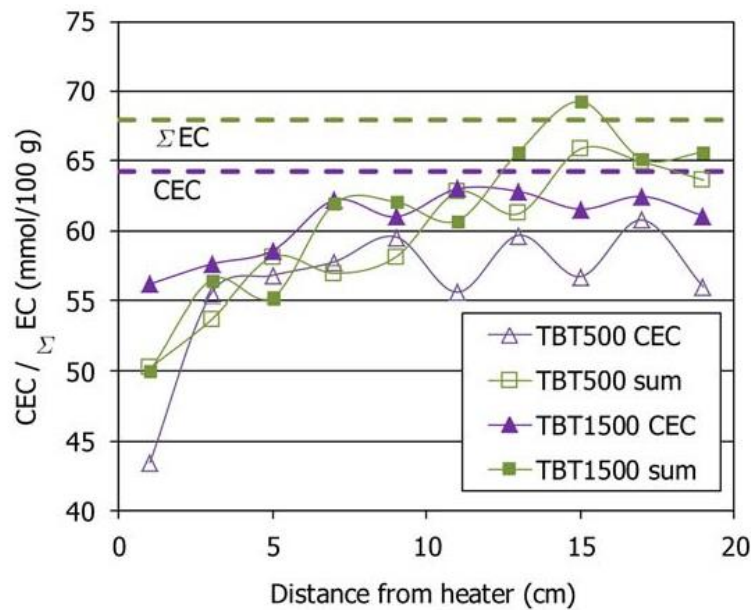


FIG. 13. Cation exchange capacity (CEC) and sum of exchangeable cations ( $\Sigma$  EC) along the bentonite columns and in the original material (dashed lines).

waste repository and thus were performed in cylindrical cells in which a column of compacted bentonite was heated to 140°C through the bottom and hydrated through the upper surface. In particular they reproduced the conditions of the bentonite in the TBT field test, although deionized water was used to saturate the bentonite instead of the Äspö granitic groundwater.

Other dissimilarities between these tests and the real case were that, because of the cell configuration, the thermal gradient was greater in the lab tests than it would be in the real repository and that evaporation from the bottom of the column tests was allowed. The differences between the two lab tests were: the heating phase was shorter in test TBT500 than in test

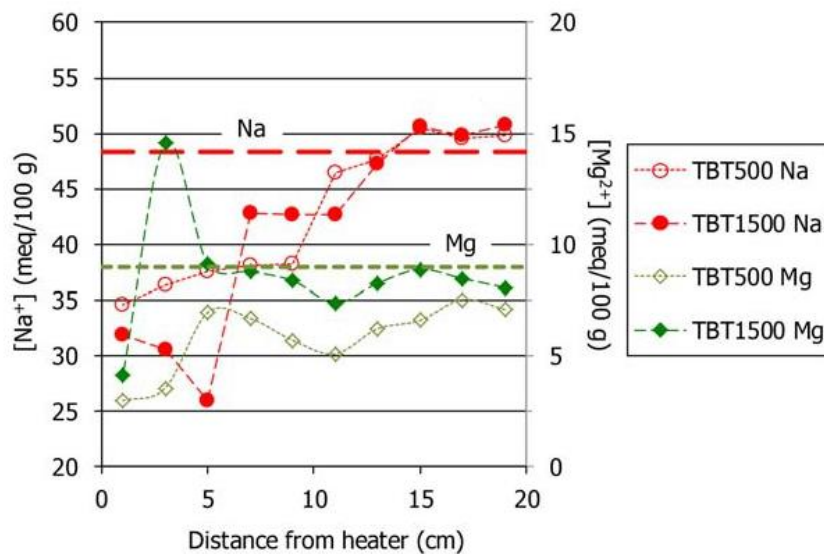


FIG. 14. Na and Mg concentration in the exchange complex after the TH tests and in the original material (dashed lines), as determined using method EC1.



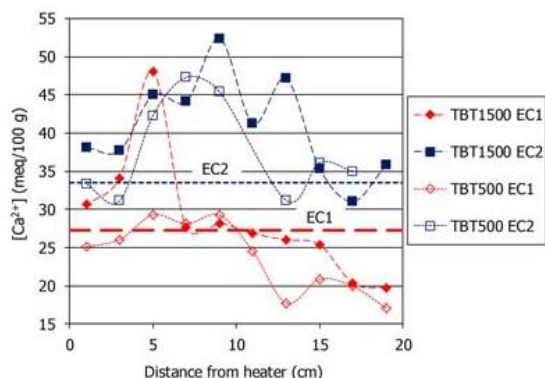


FIG. 15. Ca concentration in the exchange complex after the TH tests and in the original material (dashed lines), as determined with methods EC1 and EC2.

TBT1500 (28 vs. 321 days); and that the duration of the 'heating + hydration' phases was 496 and 1510 days, respectively.

At the end of the tests, water content and dry-density gradients along the bentonite columns were observed. Besides, the overall dry density of the columns had decreased because of the deformation of the Teflon® cells; more significantly in the longer test, because the water content and consequently the swelling, were greater. The water content in the vicinity of the heater was very small in both tests. The postmortem measurements after dismantling of the TBT field test, which lasted almost 7 y, showed that the degree of saturation was >94% even close to the heater (Åkesson, 2012). Also, in parcels A0 and A2 of the LOT *in situ* test, both the experimental measurements (Karlund *et al.*, 2009, 2011) and the modelling (Salas *et al.*, 2014) showed that, although the initial drying in the proximity of the heater was very intense, in ~1 y the whole bentonite barrier was almost fully saturated, meaning that the groundwater pressure exceeded the vapour pressure. In the tests reported here, even after 4 y of testing the water content in the vicinity of the heater remained close to 0%, which is probably due to the vapour leak through the bottom of the cells. This is an experimental particularity of these laboratory tests and does not reproduce the actual conditions in a repository in which evaporation outside the system is not possible and the vapour phase can only move towards the cooler parts of the system. Additionally, the water-injection pressure was very low in the laboratory tests and was probably not able to counteract the vapour pressure. As a consequence, in the tests reported here, the bentonite close to the heater remained drier for longer than in most real repository

cases. On the contrary, the temperatures in the rest of the bentonite columns were lower than those in the *in situ* test because of the different geometry of lab and field tests (axial vs. radial) and the heat losses through the different cell components. The bentonite barrier in the TBT field test was subjected to temperatures of between 140 and 70°C and, 20 cm away from the heater (the length of the test columns), was ~100°C (see Fig. 2 for comparison). This might have a certain influence on the geochemical processes observed and discussed below, because the solubility of the ionic species and the diffusion coefficients of ions depend on temperature.

Another major difference between the *in situ* experiments mentioned and the laboratory tests was the kind of saturation water which was saline in the *in situ* tests (Äspö groundwater) and deionized in the laboratory tests, and consequently more aggressive in terms of dissolution capacity.

With respect to the changes in the mineralogy of the bentonite, a decrease in the smectite content and an increase of Mg in the octahedral sheet of the smectite over time, particularly towards the heater, were observed. In addition, the amount of interstratified illite increased towards the hydration area, more noticeably in the longer test. This increment could have been caused by a process of colloidal dissolution which would have affected the smectite layers but not the interstratified illite (Gómez-Espina & Villar, 2015). The characterization performed by Karlund *et al.* (2009) of the bentonite used in the LOT A2 test acknowledged the existence of only 1–1.5% of interstratified illite and no mineralogical changes or structural changes in the montmorillonite after 6 y of treatment, however (as detected by XRD by different laboratories). The post-mortem analysis of the samples retrieved during the dismantling of the TBT field test provided no evidence of any structural changes in the montmorillonite (Åkesson *et al.*, 2012) and they were not observed in the bentonite recovered from the Prototype test (Olsson *et al.*, 2013; Dohrmann & Kaufhold, 2014).

The particularly sharp calcite increase at 3 cm from the heater in test TBT1500 could have been caused by the high temperature and by the increase in concentration of other soluble species in the area. Both factors would decrease the calcite solubility. In addition, the alkalinity of the aqueous extracts reached the lowest values in this area.

Of the two methods used for the determination of soluble salts in aqueous extracts, method SS2 gave systematically an increase in the average final contents



of Al, Fe, Si and Mg with respect to the original sample, particularly towards the more hydrated upper part of the columns and in the longer test. As discussed by Gómez-Espina & Villar (2013, 2015), the reason for these high concentrations could be the detection of colloidal particles in the measurements performed with method SS2, because of the more intense acidulation used for preparation of the samples prior to analysis. Karnland *et al.* (2009) observed these cations in aqueous leachates of bentonite and suggested as their source ultra-fine clay particles not removed from the solution. These colloidal particles, which should be present in the aqueous extracts prepared both with method SS1 and SS2, although not detected in the first case, would come from the dissolution of smectite during the TH treatment, favoured by the increase in water content and by the fact that the hydration water was deionized. The colloid concentration was computed in an approximate way taking into account the Al and Fe concentrations in the aqueous extracts and the amounts of these elements in the structural formula of the smectite. The colloid concentration seems to be related to the water content of the bentonite, increasing with it and consequently with the duration of the test (Fig. 16). There also seems to be a kinetic control on the colloidal dissolution process, as, for similar water contents in the upper part of the columns (~28%), the computed number of colloids was much greater in the longer test. The spatial distribution does not point to the movement of colloids as a process taking place in the system. In the longer test and in the 5 cm nearest to the heater, where the bentonite was thoroughly dried and maintained at a high temperature, the ability to

form colloids seems to be lost, perhaps because the salinity of any remaining pore water was too high for colloids to be stable. This dried bentonite, however, showed no less swelling ability upon glycolation (Villar *et al.*, 2012).

The aqueous extracts give no information on the composition of the pore water, but just on the total amounts of soluble salts, which can be precipitated or dissolved in the pore water. To estimate the composition of the pore water it is necessary to model the aqueous-extracts results taking into account the water content, porosity and temperature of the bentonite and the solubility constant of each ion (section on Pore-water modelling). According to the pore-water modelling, in test TBT500 the overall amount of ionic species in the pore water was 25% lower than in the original material (although it was greater in the more hydrated areas, Fig. 8). This could indicate that in the first phases of the test, salt precipitation predominated, probably caused by the drop in alkalinity. Subsequently, in test TBT1500 there was an increase of ~30% in the amounts of ions in the pore water, which would have been caused by the dissolution produced by the water-content increase.

The progressive hydration eventually led to the dissolution of soluble species, particularly Ca-sulfates in the coldest part of the columns (Karnland *et al.*, 2009; Salas *et al.*, 2014), and the overall increase in ions in the pore water. The loss of exchangeable positions in the interlayer of the smectite (Fig. 13) may have contributed to the increase in soluble species. It is acknowledged that during water saturation of the bentonite, advection plays an important role in the transport of solutes (Fernández & Villar, 2010; Salas *et al.*, 2014). Thus, many of the solubilized ions moved along the columns with the hydration front which caused the ion concentration in the pore water of the more hydrated bentonite (*i.e.* top of the columns) to decrease, as shown by the ionic strength spatial distribution pattern (Fig. 9). Some of these ions might have precipitated downwards along the columns, as the difference between aqueous extracts and modelled pore-water concentrations indicate (Fig. 8). This difference has been calculated and plotted in Fig. 17, along with the final water contents for both tests. In test TBT500 the major precipitation must have taken place in the region between 7 and 12 cm from the heater, whereas in the longer test it took place at 5 cm from the heater. Indeed, the precipitation of soluble salts requires not only large ion contents in the pore water, but also small water contents (*i.e.* significant ionic concentration). In this sense, the ionic

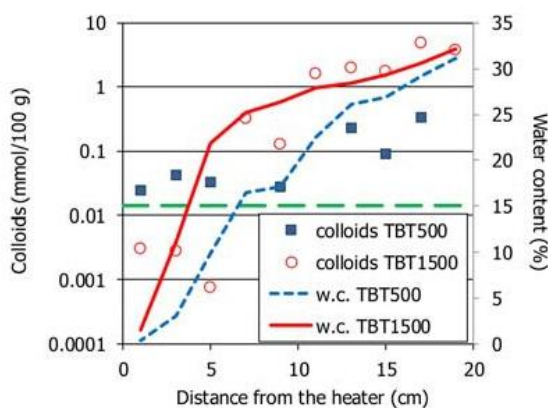


FIG. 16. Computed colloid concentration along the bentonite columns and in the original material (dashed line) and water content (w.c.) measured at the end of the tests.

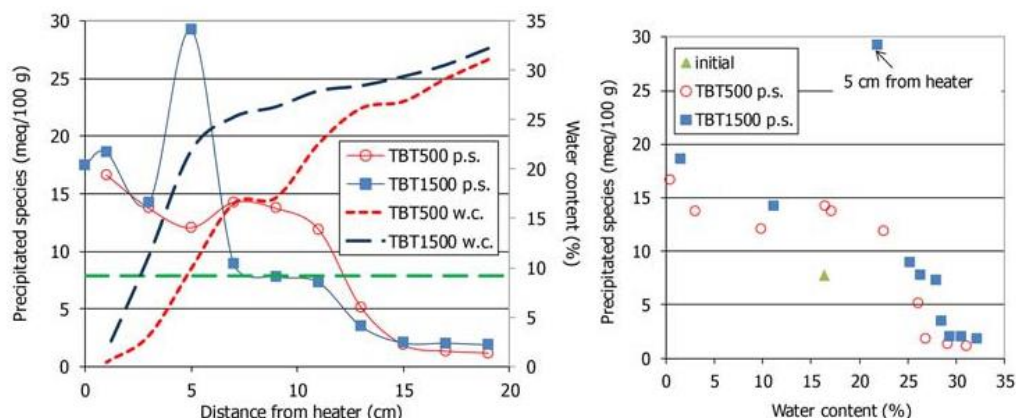


FIG. 17. Water content (w.c.) and ionic species precipitated (p.s.) along the columns estimated from the difference in ion content in the aqueous extracts and in the pore water. Dashed line: original amount of precipitated species.

strength near the heater would be less if evaporation had not been allowed through the bottom of the cells. The region of the TBT500 column in which the precipitated salt content would be below the original one was in the 7 cm closest to the hydration surface, where the water content was  $>25\%$ . In test TBT1500 the amount of salts precipitated would be similar to or less than that found initially in the 13 cm closest to the hydration surface, in which the water content was very large. The species precipitated would be Na, Ca and Mg sulfates. In tests TBT1500, anhydrite would precipitate near the heater because of the large increase in soluble Ca content (not observed in test TBT500) and its solubility decrease with temperature. Anhydrite was observed to accumulate at some distance from the heater in the TBT field test (Åkesson *et al.*, 2012) and also in the warmer parts of the LOT A2 parcel (Olsson & Karnland, 2011) and of the CRT (Dueck *et al.*, 2011). The computed chloride content in the pore water was below saturation at every position along the columns, except in the vicinity of the heater in test TBT500, where halite would precipitate because of the extremely low water content. The modelling work of the LOT A2 experiment performed by Salas *et al.* (2014) also showed that chloride salts did not precipitate anywhere in the bentonite, despite the fact that the incoming water contained some chloride.

On the other hand, the dissolution processes in the most saturated parts of the bentonite were probably fast and equilibrium was reached quickly and maintained, as the similarity of water and ion contents for the two tests in the 5 cm closest to the hydration surface, seems to indicate. Gypsum dissolution was observed in the peripheral parts of the buffer in the TBT field test and

in the A2 parcel of the LOT test (Åkesson *et al.*, 2012; Olsson & Karnland, 2012).

The amounts of carbonate and bicarbonate in the pore water were less than found initially in both tests all along the columns, decreasing towards the heater (Fig. 11). The much smaller amount in the shorter test could have been caused by an initial process of carbonate precipitation triggered perhaps by the decrease in solubility of carbonates such as calcite with temperature. Carbonate precipitation would predominate near the heater, and in fact the XRD analyses showed an increase in calcite particularly at 3 cm from the heater. Because of the increase in water content with time, some of these newly formed carbonates could eventually dissolve, leading to the increase in alkalinity observed in test TBT1500 with respect to test TBT500.

A clear, overall decrease in the cation exchange capacity was observed in the two tests, more pronounced towards the heater. The same was observed in the samples retrieved from the Prototype test and analysed by Dohrmann & Kaufhold (2014), although analyses of the same samples performed by Olsson and Karnland (2011) found no significant changes or trends in the CEC. The decrease in CEC was not observed in post-mortem analyses of the TBT field test or in the A2 parcel of the LOT test. In the laboratory TH tests the exchangeable  $\text{Na}^+$  ions seemed to have been replaced by  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in the hot zone. In the TBT field test the exchangeable Na was replaced by Ca in the warmest parts, but the amount of exchangeable Mg decreased with respect to the original, particularly nearer the heater (Åkesson *et al.*, 2012). The replacement of Na by Ca and Mg in the



exchange complex was also observed in the heater contact in the Prototype test (Dohrmann & Kaufhold, 2014) and in the hot blocks of the LOTA2 and A0 tests (Karnland *et al.*, 2009, 2011). In the Prototype test a small but general loss in exchangeable Mg relative to the reference concentration was observed, with a slight increase towards the contact with the heater (Olsson *et al.*, 2012; Dohrmann & Kaufhold, 2014).

The ionic balance of the two tests is summarized in Table 2. In the shorter test, the amount of soluble and exchangeable Mg decreased, which could be related to dolomite precipitation (justifying the decrease in alkalinity) and to the observed increase in Mg in the octahedral sheet of the smectite. Over time, the soluble Mg content increased, which could be related to its release from the exchangeable complex and to the dissolution of carbonates indicated by the change in trend of alkalinity, which was greater in test TBT1500.

The amount of soluble Ca decreased in the shorter test with respect to the original material, which could be related to its increase in the exchangeable complex and to the initial precipitation of carbonates triggered by the temperature increase and associated with the decrease in alkalinity. The amount of soluble and exchangeable Ca increased over time, and the cause must have been the dissolution of carbonates and sulfates. The latter (probably gypsum) would be responsible for the increase in soluble sulfate in both tests.

The decrease in amount of Na and K in the exchangeable complex would be related to their increase as soluble species. Although the alkalinity decreased considerably in the shorter test – probably in relation to the precipitation of mineral phases the solubility of which decreases with temperature – it increased over time. This recovery would be related to the dissolution of some of the precipitated species activated by the increase in water content.

Because there was no input of chloride with the hydration water, the soluble chloride must be an exchangeable anion or come from a non-soluble mineral phase.

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

Columns of compacted bentonite were tested in thermo-hydraulic cells for two different periods of time, 17 and 50 months. The heater at the bottom of the cells was set to 140°C while deionized water was supplied through the top surface of the columns. Comparison of the results obtained in the post-mortem analyses of the bentonite allows some conclusions to

be drawn about the evolution of the mineralogy and geochemistry of the bentonite: (1) the smectite content decreased and the amount of Mg in the octahedral sheet of the smectite increased over time, particularly towards the heater. The amount of interstratified illite increased towards the hydration area, more noticeably in the longer test, probably as a consequence of the colloidal dissolution of the smectite layers. (2) The calculated colloid concentration increased with the water content of the bentonite and over time, probably as a consequence of the continuous reduction in the pore-water ionic strength. (3) The increase in temperature triggered the precipitation of mineral phases the solubility of which decreases with temperature, such as carbonates, particularly near the heater. The increase in water content caused by the progressive hydration provoked the dissolution of salts (gypsum) as well as in some cases their advective transport and precipitation in drier zones. The pore water evolved from Na bicarbonate type in the original material to Na sulfate type in the hydrated areas and to Na-chloride type near the heater because of the low degree of water saturation. (4) Overall, the CEC decreased in the two tests, particularly towards the heater, where exchangeable Na was replaced by Ca and Mg. Although the exchangeable Mg decreased in the shorter test, its content increased again over time.

When extrapolating these data to real repository conditions, the experimental constraints of this type of test must be taken into account. In particular, the fact that deionized water – rather than groundwater – was used for saturation and that evaporation through the base of the cell took place, which made desiccation more intense than in the real case.

From the point of view of the mineralogical and geochemical studies – for which the information comes from post-mortem analyses – the relevance of performing tests of different durations has been highlighted. Because a clear evolution over time of barrier geochemistry has been observed, the results from field or laboratory tests must be evaluated taking into account the particular moment in the transient repository evolution to which they relate.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The research leading to these results received funding from ENRESA (Spanish Agency for Nuclear Waste Management) and the European Atomic Energy Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2011) under Grant Agreement n°249681, the PEBS project. J.M. Barcala, R. Campos, J. Aroz, F.J.



Romero, A.M. Fernández, A. Garralón, L. Sánchez, A. Escribano and L. Gutiérrez-Nebot (CIEMAT) collaborated in the laboratory tests which were all performed in CIEMAT laboratories.

## REFERENCES

- Åkesson M. (2012) *Temperature Buffer Test*. Final report. SKB Technical Report TR-12-04. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 50 pp.
- Åkesson M., Olsson S., Dueck A., Nilsson U., Karnland O., Kiviranta L., Kumpulainen S. & Lindén J. (2012) *Temperature Buffer Test. Hydro-mechanical and chemical/mineralogical characterizations*. SKB P-12-06, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 89 pp.
- Appelo C.A.J. (2015) Principles, caveats and improvements in databases for calculating hydrogeochemical reactions in saline waters from 0 to 200°C and 1 to 1000 atm. *Applied Geochemistry*, **55**, 62–71.
- Dohrmann R. & Kaufhold S. (2014) Cation exchange and mineral reactions observed in MX 80 buffer samples of the Prototype repository *in situ* experiment in Äspö, Sweden. *Clays and Clay Minerals*, **62**, 357–373.
- Dueck A., Johannesson L.E., Kristensson O., Olsson S., Sjöland A. (2011) Hydro-mechanical and chemical-mineralogical analyses of the bentonite buffer from a full-scale field experiment simulating a high-level waste repository. *Clays and Clay Minerals*, **59**, 595–607.
- Fernández A.M. & Villar M.V. (2010) Geochemical behaviour of a bentonite barrier in the laboratory after up to 8 years of heating and hydration. *Applied Geochemistry*, **25**, 809–824.
- Gómez-Espina R. & Villar M.V. (2010a) *Geochemical and mineralogical changes in compacted MX-80 bentonite submitted to heat and water gradients*. Informes Técnicos CIEMAT 1199. Madrid, 33 pp.
- Gómez-Espina R. & Villar M.V. (2010b) Geochemical and mineralogical changes in compacted MX-80 bentonite submitted to heat and water gradients. *Applied Clay Science*, **47**, 400–408.
- Gómez-Espina R. & Villar M.V. (2013) *Modificaciones en la bentonita MX-80 compactada sometida a tratamiento termo-hidráulico*. Informe Técnico CIEMAT 1290, Madrid, 85 pp.
- Gómez-Espina R. & Villar M.V. (2015) Effects of heat and humidity gradients on MX-80 bentonite geochemistry and mineralogy. *Applied Clay Science*, **109–110**, 39–48.
- Grim R.E. & Kulbicki E. (1961) Montmorillonite: High temperature reactions and classification. *American Mineralogist*, **46**, 1329–1369.
- Karnland O. & Birgesson M. (2006) *Montmorillonite stability – with special respect to KBS-3 conditions*. SKB Technical Report TR-06-11. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 39 pp.
- Karnland O., Olsson S., Dueck A., Birgesson M., Nilsson U., Hernan-Hakansson T., Pedersen K., Nilsson S., Eriksen T.E. & Rosborg B. (2009) *Long term test of buffer material at the Äspö HRL, LOT Project*. Final report on the A2 test parcel. SKB Technical Report TR-09-29. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 296 pp.
- Karnland O., Olsson S., Sandén T., Fälth V., Jansson M., Eriksen T.E., Svärdström K., Rosborg B. & Muurinen A. (2011) *Long term test of buffer material at the Äspö HRL, LOT Project*. Final report on the A0 test parcel. SKB Technical Report TR-09-31. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 123 pp.
- Meier L.P. & Kahr G. (1999) Determination of the exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 386–388.
- Moore D.M. & Reynolds R.C. (1997) *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd edition. Oxford University Press, New York, 332 pp.
- Olsson S. & Karnland O. (2011) Mineralogical and chemical characteristics of the bentonite in the A2 test parcel of the LOT field experiments at Äspö HRL, Sweden. *Physics and Chemistry of the Earth*, **36**, 1545–1553.
- Olsson S., Jensen V., Johannesson L.E., Hanse E., Karnland O., Kumpulainen S., Kiviranta L., Svensson D., Hansen S. & Lindén J. (2013) *Prototype Repository. Hydro-mechanical, chemical and mineralogical characterization of the buffer and tunnel backfill material from the outer section of the Prototype Repository*. SKB Technical Report TR-13-21. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 168 pp.
- Parkhurst D.L. & Appelo C.A.J. (1999) *Users guide to PHREEQC (Version 2) – a computer program for speciation, batch reactions, one dimensional transport and inverse geochemical calculations*. Water Resources Investigations Report 99-4259, US Geological Survey.
- Reynolds R.C. (1980) Interstratified clay minerals. Pp. 249–303 in: *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification* (G.W. Brindley and G. Brown, editors). Monograph 5, Mineralogical Society, London.
- Salas J., Sena C. & Arcos D. (2014) Hydrogeochemical evolution of the bentonite buffer in a KBS-3 repository for radioactive waste. Reactive transport modeling of the LOT A2 experiment. *Applied Clay Science*, **101**, 521–532.
- Sandén T., Goudarzi R., de Combarieu M., Åkesson M. & Hökmark H. (2007) Temperature buffer test – design, instrumentation and measurements. *Physics and Chemistry of the Earth*, **32**, 77–92.

- Villar M.V., Sánchez M. & Gens A. (2008) Behaviour of a bentonite barrier in the laboratory: Experimental results up to 8 years and numerical simulation. *Physics and Chemistry of the Earth*, **33**, S476–S485.
- Villar M.V., Gómez-Espina R., Gutiérrez-Nebot L., Campos R. & Barrios I. (2012) Physical changes in MX-80 bentonite saturated under thermal gradient. *ANDRA 5th International Meeting Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, Montpellier, October 2012. Abstracts, pp 312-313, AP/PTO/10.
- Wersin P., Johnson L.H. & McKinley I.G. (2007) Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100°C: A critical review. *Physics and Chemistry of the Earth*, **32**, 780–788.



## 5.2 Características microestructurales de las bentonitas compactadas

### MX-80 y FEBEX

#### 5.2.1 Resumen

Este apartado pretende ser una contribución a la comprensión del mecanismo de hidratación de la bentonita desde un punto de vista microestructural. Los conceptos almacenamiento geológico profundo para la gestión de residuos radiactivos de alta actividad a menudo incluyen una barrera de bentonita, tal y como se cuenta en detalle en el capítulo “Antecedentes”. Dicha barrera de arcilla se fabrica con su humedad higroscópica, lo que significa que inicialmente la bentonita compactada estará subsaturada. El proceso natural de circulación del agua subterránea provocará la hidratación de la arcilla y esta finalmente se saturará. Por tanto, la comprensión del mecanismo de hidratación de la bentonita compactada es clave para evaluar el desempeño de esta como barrera de ingeniería en un AGP.

Dos de las características más importantes que hacen idónea a la bentonita como material de sellado en un AGP son su comportamiento mecánico e hidráulico. Estas dos características están estrechamente ligadas a la microestructura que posee la arcilla una vez compactada. Como se detalló en el apartado 2.3.2 del capítulo “Antecedentes”, existen distintos tipos de porosidad en la bentonita, los cuales están condicionados principalmente por el tipo de esmectita presente, ya que es el componente mayoritario de la bentonita, y por la forma en la que estos minerales y el resto de componentes de la bentonita se agreguen entre sí. El agua presente en la bentonita compactada se encontrará ubicada en los distintos tipos de poros, pudiendo movilizarse a través de las conexiones existentes entre los mismos. Es por esto que es de gran importancia conocer en profundidad las características microestructurales de la bentonita. Hay que tener en cuenta que el efecto del calor generado por el RRAA, así como la hidratación que experimenta la barrera de arcilla en un AGP, son condiciones que pueden causar cambios a nivel microestructural en la bentonita compactada. Por lo cual también se considera fundamental el conocimiento de los efectos del tratamiento termo-hidráulico sobre este material de sellado.

Este apartado recoge dos publicaciones en las cuales se evaluó el efecto de la hidratación en el espaciado basal de la esmectita, así como en la porosidad de la bentonita compactada y cómo se relaciona esto con el mecanismo de succión de la arcilla. Para ello se realizaron análisis de difracción de rayos X en bentonitas compactadas con la finalidad de determinar el espaciado de la esmectita (4.3.4.1), así como análisis de porosimetría por intrusión de mercurio de dichas

muestras compactadas para conocer la distribución de la porosidad en las bentonitas (4.3.3). Los estudios fueron realizados con la bentonita MX-80 y la bentonita FEBEX. Antes de la realización de dichas determinaciones, a partir de estos materiales se llevaron a cabo una serie de ensayos en desecadores con bentonita compactada, en los cuales se determinó la curva de retención de la arcilla (4.2.3). Además, también se empleó material obtenido tras la finalización de los ensayos termo-hidráulicos en las celdas CG3 y TBT500 (descritas en 4.2.1.1 y 4.2.1.2). Por otro lado, se prepararon una serie de muestras compactadas con distintos grados de humedad y densidad seca específicamente para este tipo de estudio (4.2.4). Finalmente, los espaciados basales de la esmectita y la distribución de poros de las bentonitas compactadas fueron determinados en muestras con diversas densidades secas y diferentes grados de humedad, habiendo alcanzado dichos valores a través de distintos mecanismos.

#### **5.2.2 Contribución 4: “Basal spacings of smectite in compacted bentonite”**

El artículo fue publicado en 2012 en la revista Applied Clay Science, editada por Elsevier Science BV. El índice de impacto de esta revista según datos de la edición 2012 de JCR fue de 2,342. La revista se encuentra en el cuartil Q1 en las categorías “Materials Science, Multidisciplinary” y “Mineralogy”, y en el cuartil Q2 en la categoría “Chemistry, Physical”. El artículo ha sido citado 46 veces según Scholar Google, de las cuales 27 corresponden a revistas indexadas en WoS.

El objetivo de este estudio se integra en la comprensión del mecanismo de hidratación de la bentonita compactada, ya que es un proceso clave que se debe entender para evaluar el desempeño de las barreras de ingeniería en un AGP. Para ello se definieron una serie de fines a determinar:

- ✓ Determinar en qué forma la humedad de la bentonita compactada afecta al espaciado basal de las esmectitas que la componen.
- ✓ Comprobar el efecto sobre la microestructura del mecanismo de hidratación de la bentonita.
- ✓ Cuantificar la expansión máxima que puede alcanzar la esmectita cuando la bentonita se satura por completo a volumen constante.
- ✓ Examinar si existe algún efecto de la densidad seca de compactación de la bentonita sobre el valor del espaciado basal.
- ✓ Relacionar el efecto de la expansión de la interlámina de la esmectita al hidratarse con la presión de hinchamiento de la bentonita.

- ✓ Identificar si las muestras sometidas a tratamiento termo-hidráulico han sufrido algún efecto que modifique su mecanismo de hidratación.

Con el fin de tratar de cubrir estos objetivos se realizaron análisis de difracción de rayos X en muestras de bentonita compactada, preparadas de distintas formas y sometidas a diferentes procesos.

Dado que las bentonitas están compuestas principalmente por minerales arcillosos de tipo esmectita, las cuales presentan cationes de intercambio en su interlámina que se pueden solvatar con moléculas como el  $H_2O$ , la red cristalina se expande en la dirección del eje *c* cuando esto ocurre. Por esta razón, el valor del espaciado basal no es fijo, sino que varía según el tamaño del catión de cambio y su estado de hidratación.

El equilibrio de la humedad de la bentonita se puede alcanzar a través del agua en fase vapor o en fase líquida. Además, la fabricación de las bentonitas compactadas se puede realizar a partir de la muestra en polvo con distintos grados de humedad. La difracción de rayos X se realizó en muestras que habían seguido diferentes trayectorias para alcanzar las condiciones de humedad y densidad seca particulares.

- ✓ Muestras compactadas a un valor de densidad seca determinado a partir de la arcilla en polvo con distintos grados de humedad obtenidos previamente con mezcla directa de la arcilla en polvo con agua o equilibrando ésta con agua en fase vapor (4.2.4).
- ✓ Muestras de bentonita compacta con su humedad higroscópica y posteriormente estabilizadas sin deformación en una celda de acero, equilibrando su humedad a través de agua en fase vapor con atmósferas con distintas humedades relativas (4.2.3).
- ✓ Muestras compactas con su humedad higroscópica las cuales se hidrataron hasta su saturación en un edómetro que impedía su deformación a la vez que se determinó la presión de hinchamiento (4.2.2.1).
- ✓ Muestras extraídas de distintos partes de las columnas de bentonitas pertenecientes a los ensayos termo-hidráulicos TBT500 y CG3 (4.2.1.2 y 4.2.1.1).

Esto permitió medir el espaciado basal de las esmectitas correspondientes a muestras de bentonita con diferentes humedades, densidades secas y, especialmente, distintos mecanismos de hidratación.

Tras la realización de los análisis se observó que los espaciados basales de las bentonitas aumentaron con la humedad, sin embargo, no de manera lineal. La transición de la hidratación de la interlámina de 1 a 2 capas de agua en la bentonita FEBEX ocurre a humedades más bajas

que para la bentonita MX-80. Además, para un amplio rango de humedades en ambas bentonitas los espaciados basales se mantienen en torno a los 15 Å, lo que indica el predominio de 2 capas de agua en la interlámina. El paso a 3 capas agua se estimó en una humedad alrededor del 30 % para ambas bentonitas y viene marcado por un ensanchamiento del pico (001) e incluso la aparición de un pico doble. Esto se observó en todas las muestras que se saturaron completamente a volumen constante. Se observó también la tendencia para muestras con una humedad determinada según la cual a mayor densidad seca los espaciados basales aumentarían. Sin embargo, en las muestras con baja densidad seca, el espaciado basal aumentó con el tiempo de estabilización para una misma humedad sin generar cambios en la presión de hinchamiento, lo que indicaría que para ciertos niveles de hidratación parte del agua se adsorbió en la red de poros y no en la interlámina de la esmectita.

### 5.2.3 Contribución 5: “Retention curves of bentonite under a microstructural perspective”

Este artículo aparece incluido como capítulo en el libro “Unsaturated Soils: Research and Applications” publicado por CRC Press y editado por *Khalili, Russell & Khoshghalb*, el cual contiene los trabajos presentados en la 6ª Conferencia internacional sobre suelos no saturados (UNSAT2014) celebrada en Sydney, Australia, en 2014.

El presente trabajo resulta un complemento del anterior ya que profundiza en el estudio del espaciado en muestras utilizadas para determinar la curva de retención mediante equilibrio a volumen constante en atmósferas de diferente humedad relativa. La principal novedad respecto al anterior es que además de analizar los espaciados basales, que sólo dan información sobre un tipo de porosidad, se ha utilizado la porosimetría por intrusión de mercurio para explorar y cuantificar poros mayores y su interacción.

La finalidad principal que se planteó para realizar este artículo fue la de realizar una contribución a la comprensión de los procesos de hidratación de la bentonita compactada a través del análisis de la microestructura de ésta. Para tal propósito se concretaron una serie de objetivos subordinados:

- ✓ Precisar la distribución de los tamaños de poros en las bentonitas MX-80 y FEBEX.
- ✓ Valorar el efecto de la densidad seca en la distribución de los poros de las arcillas compactadas.
- ✓ Identificar las diferencias principales entre las curvas características de retención de agua de las bentonitas FEBEX y MX-80.

- ✓ Concretar el efecto de la densidad seca de la bentonita compactada en la curva de retención de ésta.
- ✓ Evaluar el efecto que tiene en el espaciado basal de la esmectita la humedad que presenta la bentonita.
- ✓ Relacionar la succión que presenta la bentonita con el espaciado basal de la esmectita.

Para desarrollar estos objetivos se realizaron una serie de análisis de la porosidad de las bentonitas MX-80 y FEBEX compactadas con diferentes densidades secas y humedades. Dichos análisis se realizaron mediante porosimetría por intrusión de mercurio y difracción de rayos X.

Las bentonitas compactadas en las cuales se analizó la microestructura correspondían a muestras en las cuales se realizó previamente la determinación de la curva de retención del material. Para ello se compactaron muestras con distintas densidades secas en el interior de celdas de acero para impedir su deformación. Las muestras se equilibraron posteriormente en desecadores con atmósferas con diferentes humedades relativas, dándose así un intercambio de agua en forma de vapor entre bentonita y la atmósfera del desecador.

Las esmectitas, que corresponden al componente mineralógico principal de las bentonitas MX-80 y FEBEX, sufren un incremento de su espaciado basal al incorporar las moléculas de agua a su interlámina, afectando a la microestructura de la bentonita compactada. Ese espacio en la interlámina de las esmectitas corresponde a la porosidad interlaminar de la bentonita. Cuando las partículas de esmectita se unen entre sí formando agregados se genera una porosidad intra-agregado. Ambas porosidades conforman la microporosidad de la bentonita. Por último, la unión entre los agregados produce una porosidad de mayor tamaño denominada porosidad inter-agregado, que en este caso corresponde a la meso y macroporosidad de la bentonita (los tipos de porosidad se detallan en el apartado 2.3.2).

La porosimetría por intrusión de mercurio, debido a sus características, sirve para cuantificar la porosidad inter-agregados, es decir, los meso y macroporos de la bentonita compactada, no alcanzándose los valores de la microporosidad, aunque el porcentaje de ésta se puede estimar por comparación entre la porosidad total obtenida mediante medidas macroscópicas y la porosidad deducida por intrusión de mercurio, según se describe en el artículo. En las bentonitas compactadas la microporosidad constituye la mayor parte de la porosidad total. Para obtener información de ésta se emplea la difracción de rayos X que permite medir los espaciados que corresponden a la porosidad interlaminar, ayudando así a describir en parte la microporosidad de la bentonita.



Una vez analizados los resultados se determinó que la humedad alcanzada tras la estabilización en las muestras sometidas a succión dependía del nivel de dicha succión y, cuando las succiones eran muy bajas, la densidad seca de la muestra pasaba a jugar un rol importante. La capacidad de retención de la bentonita FEBEX es mayor que la del MX-80. La distribución de poros de la bentonita MX-80 se mostró más homogénea que en la FEBEX. Esta última presentó a su vez un claro predominio de microporos. Para ambas bentonitas, el volumen correspondiente a los macroporos fue menor que el del resto de poros, disminuyendo el tamaño y porcentaje de los mismos con el incremento de la densidad seca, mientras que el cambio de ésta no afecta a meso y microporos. Por otro lado, los resultados de los espaciados basales reafirmaron las observaciones realizadas en el anterior artículo.

#### 5.2.4 Síntesis de los artículos y conclusiones

Con la realización de estos artículos y los ensayos y análisis en ellos incluidos se trató de aportar nuevos datos con el fin de mejorar el entendimiento de los procesos de hidratación de las bentonitas MX-80 y FEBEX compactadas. Todo ello para comprender el comportamiento de estos materiales como barrera de ingeniería en los AGPs. Para ello, se estudió la microestructura de muestras compactadas mediante difracción de rayos X y porosimetría por intrusión de mercurio, las cuales permitieron conocer los cambios ocurridos en la interlámina de la esmectita relacionados con el grado de hidratación y las características de la porosidad de la bentonita compactada en distintas condiciones de humedad y densidad seca. Así mismo, se evaluó el efecto que causa el tratamiento termo-hidráulico que simula las condiciones de un AGP en estos dos tipos de arcillas en lo referente a la microestructura. Se aportaron así nuevos resultados que pueden complementar otros trabajos relacionados con los efectos de la hidratación en estas bentonitas y aquellos que estudian el efecto de la temperatura e hidratación asociada a un AGP.

En general, la distribución de la porosidad de la bentonita MX-80 se mostró más homogénea que la de la FEBEX. Esta última manifestó un claro predominio de los microporos. Esto podría estar relacionado con el tamaño de grano con el que se suministra la bentonita MX-80, más homogéneo y más pequeño que el de la FEBEX.

En ambas bentonitas el porcentaje de poros de tamaño macro fue el menos representado en relación a la porosidad total. El efecto de la compactación de estas arcillas afecta principalmente a dicha macroporosidad, viéndose reducida en tamaño y en porcentaje a medida que se incrementa la densidad seca, mientras que el tamaño de los mesoporos no se ve afectado con la compactación.

En lo que respecta a la curva de retención de las bentonitas evaluadas, se observó que la capacidad de retención de la bentonita FEBEX es mayor que la de MX-80 en los rangos de succión estudiados, lo que se asocia a la diferencia en la energía de hidratación que presentan los cationes intercambiables, principalmente divalentes de la primera respecto a los monovalentes que priman en la MX-80.

Para ambos tipos de bentonita se estableció que la humedad a la cual se equilibraron las muestras en atmósferas con distintas humedades relativas dependía netamente de la succión impuesta, independientemente de la densidad seca que presentaban, salvo para los valores de succión bajo los 10-20 MPa, donde sí se observó una influencia de la densidad seca. Para dichos valores de succión por debajo de los 10-20 MPa, la capacidad de retención de agua aumentó con la disminución de la densidad seca. Se puede asociar esto al grado de saturación de la bentonita compactada. Succiones bajas implican grados de saturación altos, con lo cual la densidad seca en esas situaciones condiciona la cantidad de agua que puede estar presente en los poros. Como hemos visto, el incremento de la densidad por compactación afecta a la macroporosidad reduciéndola sin afectar a la microporosidad, principal artífice de la succión en bentonitas, ni a la mesoporosidad. En el caso de las succiones altas la bentonita se encuentra lejos de los valores de saturación, y el agua retenida por la arcilla queda alojada en la porosidad más pequeña, dejando libre los macroporos, por lo cual la densidad seca no tiene efecto en el valor de la humedad en estas condiciones.

Los cambios en los espaciados basales que presentó la esmectita se relacionan con el número de capas de agua que aparecen en la interlámina de ésta, que a su vez varían con la humedad que presenta la bentonita. La interlámina de la esmectita presente en la bentonita FEBEX mostró la transición de 1 a 2 capas de agua a humedades más bajas que la de la bentonita MX-80. Esto se relaciona con la presencia principalmente de cationes divalentes en el complejo de cambio de la bentonita FEBEX, en tanto que en la MX-80 predominan los cationes monovalentes, lo cual implica diferentes energías de hidratación de sus cationes de la interlámina.

Mientras que la bentonita FEBEX presenta cambios graduales del espaciado basal con la variación de la humedad en el rango estudiado, la bentonita MX-80 parece evidenciar ciertos cambios escalonados en su valor, al menos en el paso de 1 a 2 capas de H<sub>2</sub>O y más claramente de 2 a 3, donde el valor del espaciado basal se mantuvo constante alrededor de los 15 Å para un rango de humedad entre 18 y 30 %, lo que indica la presencia de 2 capas de agua. Con valores por encima del 30 % de humedad se pasa a espaciados basales en torno a los 19 Å,

correspondiente a las 3 capas de  $H_2O$ . Para la bentonita FEBEX ocurre algo similar en rangos de humedad entre 15 y 30 %, con espaciados alrededor de los 15 Å. En esta arcilla, para humedades por encima del 30 % vuelve a aumentar el espaciado basal, pero sin un ocurrir un salto del mismo hasta el valor correspondiente a la tercera capa de agua, sino que el cambio es gradual. En los ensayos de curva de retención se observó que los valores de espaciado basal correspondientes a dos capas de agua se asocian a succiones en un rango de 40 a 10 MPa, en este caso con humedad entre 16 y 23 %.

El incremento de la humedad observado sin que exista una modificación del espaciado basal podría deberse a la entrada del agua adsorbida en la red de poros inicialmente en lugar de en la interlámina. En el caso de la bentonita MX-80 el inicio de la incorporación de una nueva capa de agua podría disparar la ocupación de la capa al completo adsorbiendo el agua de la red de poros.

La transición hacia las 3 capas de agua en la interlámina, que tuvo lugar con humedades de alrededor del 30 % para ambas bentonitas, se denota en los difractogramas por un aumento en la anchura del pico (001) o bien por la aparición de un pico doble en esa posición, lo cual se observó en todas las muestras MX-80 analizadas y en las muestras de bentonita FEBEX equilibradas en periodos más largos de tiempo. El espaciado basal promedio para esta humedad fue ligeramente menor para la bentonita MX-80 que para la FEBEX. Sin embargo, los valores de espaciado basal para la MX-80 completamente saturada son mayores que los de la FEBEX. El desarrollo completo de las 3 capas de agua se observó en todas las muestras completamente saturadas a volumen constante.

Para un mismo valor de humedad las muestras con mayor densidad seca tendieron a presentar mayores espaciados basales que las de densidades secas bajas. Esto se relacionó con la ubicación del agua presente en la porosidad. Mientras que, en muestras de baja densidad, más cantidad de agua se adsorbe en la red de poros y no en la interlámina, en las muestras de alta densidad el agua se ve forzada a entrar en la interlámina por la menor proporción de macroporos.

En las muestras que presentaban una baja densidad seca el espaciado basal aumentó con el tiempo de estabilización sin necesidad de un cambio sustancial en la humedad. Esto no generó variación en la presión de hinchamiento, lo que apuntaría a una redistribución del agua dentro de la microestructura de arcilla a lo largo del tiempo.

Los análisis realizados en las muestras obtenidas a partir de los ensayos termo-hidráulicos en celdas de tamaño intermedio (descritas en la sección 4.2.1.2) no muestran diferencias con el resto de las muestras no tratadas. Se puede inferir por tanto que el tratamiento termo-hidráulico en los periodos de tiempo que duraron los ensayos no causó una alteración sensible en la microestructura de las bentonitas compactadas y en su capacidad de retención de agua.

### 5.2.5 Contribuciones 4 y 5







Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/clay](http://www.elsevier.com/locate/clay)

## Research paper

## Basal spacings of smectite in compacted bentonite

M.V. Villar<sup>\*</sup>, R. Gómez-Espina, L. Gutiérrez-Nebot

CIEMAT, Avd. Complutense 40, 28040 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 8 April 2011

Received in revised form 4 May 2012

Accepted 26 May 2012

Available online 21 July 2012

## Keywords:

Bentonite

Montmorillonite

Basal spacing

Density

Water content

Swelling

## ABSTRACT

The smectite basal spacings measured in samples with different water contents of bentonite compacted at various dry densities were reported and analysed. The materials used were two natural bentonites composed mainly of montmorillonite, one of them with a predominance of divalent cations in the exchange complex (FEBEX bentonite), and the other one with predominance of exchangeable sodium (MX-80 bentonite). The samples were prepared either by compaction of the bentonite with different water contents or by saturation at constant volume of samples previously compacted with its hygroscopic water content.

The transition from the 1- to the 2-layer hydrate took place at lower water contents for the FEBEX than for the MX-80 bentonite. For a wide range of water contents (between 15 and 30 wt.% for the FEBEX and between 20 and 30 wt.% for the MX-80), the basal spacings measured were around 15 Å, indicating the predominance of a 2-layer hydrate in the interlayer. The transition to the 3-layer hydrate, marked by a broadening of the 001 peak, or even a double peak, took place at water contents around 30 wt.% in both bentonites.

The full development of the 3-layer hydrate was observed in all the samples that were fully saturated at constant volume. In fact, for a given water content higher density samples tended to have higher basal spacings. In the low density samples the basal spacing increased over time without substantial change of water content or macroscopic swelling pressure.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In many countries employing nuclear power, deep geological disposal is an option for the long-term confinement of heat-emitting high-level nuclear waste (HLW). The construction of deep repositories involves the excavation of a network of tunnels in a suitable host rock a few hundred metres below surface. The canisters containing nuclear waste are placed in either horizontal drifts or vertical boreholes. Around the canisters, a sealing material, also called engineered barrier, is placed. Many repository concepts opt for compacted expansive clays, particularly bentonite, to construct this barrier, because of their low permeability, high swelling capacity and chemical retardation properties. The bentonite is used with its hygroscopic water content, which means that initially the barrier is unsaturated, i.e. its pores are filled with air and water. The barrier will interact with the groundwater and eventually become saturated.

Bentonites are mainly composed of clay minerals of the smectite type. The organisation of the laminae, particles and aggregates in any clay material gives rise to different types of porosity which are associated with a type of water having different properties (Stepkowska, 1990; Versin et al., 2004). The proportion of external water in smectites (that

in macro and mesopores) decreases with increasing material density and decreasing water content and, according to Pusch et al. (1990), may be lower than 10% in the case of sodium smectite and lower than 20% in the case of calcium smectite compacted at a dry density of 1.60 g/cm<sup>3</sup>. Consequently, in highly compacted bentonite such as used to manufacture the engineered barrier in a HLW repository, there is a predominance of interlayer water.

The hydration state of the interlayer is a function of the extent and location of layer charge, the interlayer cation species, the water activity, the temperature, the external pressure and the salinity of the bulk solution. Smectites typically show a stepwise hydration behaviour corresponding to the intercalation of discrete sheets of water molecules in their interlayer which are responsible for the crystalline swelling. It is considered that smectites display basal spacings of about 10, 12.5, 15.5 and 18.5 Å (1 Å = 0.1 nm) for the homogeneous 0, 1, 2 and 3 water layer hydration states, respectively. In fact, structural heterogeneities of charge location or charge amount lead to the coexistence of different hydration states within smectite crystallites. X-ray diffraction and neutron diffraction are the techniques used to measure the interlayer spacings for the different states of hydration, which are usually well reproduced by Monte Carlo and molecular dynamics simulations (Boek et al., 1995; Chang et al., 1995; Chávez-Páez et al., 2001b; Kawamura and Ichiwaka, 2001; Kosakowski et al., 2008; Skipper et al., 1995; Zheng et al., 2011), although due to the heterogeneity of natural clay samples the interpretation of these kinds of results can be

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +34 913466391; fax: +34 913466542.

E-mail addresses: [mv.villar@ciemat.es](mailto:mv.villar@ciemat.es) (M.V. Villar), [lgutierrez@ciemat.es](mailto:lgutierrez@ciemat.es) (L. Gutiérrez-Nebot).



difficult. The modelling of the X-ray 001 reflections profile has proved to be also a useful tool to analyse the swelling behaviour of smectites (Ferrage et al., 2005).

Although there is extensive literature on the influence of relative humidity and exchangeable cations on the basal spacing of pure, powdered smectites (Bérend et al., 1995; Cases et al., 1992, 1997; Ferrage et al., 2005), there is not much information on the variation of this parameter for natural bentonites compacted at different water degrees of saturation (Devineau et al., 2006; Saiyouri et al., 2004; Villar, 2007). However, the understanding of the hydration mechanism of compacted bentonite is a key process to be comprehended for assessing the performance of engineered barriers, in particular to determine the time needed for their full saturation, their mechanical behaviour—which depends on water content—and their geochemical response. In this work, as a contribution to this understanding, the interlayer distance of the smectite was measured in samples of two different bentonites compacted with different degrees of water saturation, and the effects on it of dry density, way of saturation and equilibration time were also analysed.

## 2. Material

The tests were performed with two untreated bentonites selected by different nuclear waste management agencies as reference materials to construct engineered barriers in a potential deep geological repository, the FEBEX and the MX-80.

The FEBEX bentonite was extracted from the Cortijo de Archidona deposit (Almería, Spain). The processing at the factory consisted of disaggregation and gently grinding, drying at 60 °C and sieving by 5 mm (ENRESA, 2000, 2006).

The montmorillonite content of the FEBEX bentonite was above 90% ( $92 \pm 3\%$ ). The smectitic phases were actually made up of a smectite–illite mixed layer, with 10–15% of illite layers. Besides, the bentonite contained variable quantities of quartz ( $2 \pm 1\%$ ), plagioclase ( $2 \pm 1\%$ ), K-feldspar, calcite and opal-CT (cristobalite–tridymite,  $2 \pm 1\%$ ).

The cation exchange capacity was  $102 \pm 4$  meq/100 g, the main exchangeable cations being calcium  $35 \pm 2$  meq/100 g, magnesium  $31 \pm 3$  meq/100 g and sodium  $27 \pm 1$  meq/100 g. The liquid limit of the bentonite was  $102 \pm 4\%$ , the plastic limit  $53 \pm 3\%$ , the specific gravity  $2.70 \pm 0.04$ , and  $67 \pm 3\%$  of particles were smaller than  $2 \mu\text{m}$ . The hygroscopic water content was  $13.7 \pm 1.3\%$ . The value obtained for the external specific surface area using nitrogen adsorption technique (9-point BET method) was  $53 \text{ m}^2/\text{g}$  and the total specific surface area obtained using the Keeling hygroscopicity method was about  $725 \text{ m}^2/\text{g}$ .

The saturated hydraulic conductivity of compacted bentonite samples was exponentially related to their dry density. For a dry density of  $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$  the saturated permeability of the bentonite was about  $5 \cdot 10^{-14} \text{ m/s}$  at room temperature. The swelling pressure was also exponentially related to the bentonite dry density, and when the bentonite compacted at a dry density of  $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$  was saturated with deionised water at room temperature, the swelling pressure had a value of about 6 MPa.

The MX-80 bentonite was extracted from Wyoming (USA) and was supplied in the form of powder homoionised to sodium (SKB reports; Madsen, 1998). The MX-80 batch used in this investigation was composed mainly of montmorillonite (83% with a percentage of interstratified illite of 7–8%) and it also contained quartz (4%), feldspars (7%), cristobalite (6%) and smaller quantities of calcite, gypsum, dolomite, halite and pyrite.

The CEC was 65 meq/100 g, and the major exchangeable cations were: sodium (46 meq/100 g), calcium (23 meq/100 g) and magnesium (6 meq/100 g). The liquid limit of this bentonite was 526% and the plastic limit 46%. The specific density of the solid particles was  $2.82 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Its hygroscopic water content was around 11%. The

value obtained for the external specific surface area using nitrogen adsorption technique (9-point BET method) was  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . The swelling pressure of the bentonite compacted at a dry density of  $1.70 \text{ g}/\text{cm}^3$  was about 13 MPa and the hydraulic conductivity for the same dry density was in the order of  $10^{-14} \text{ m/s}$  (Villar, 2005).

The retention curve of these bentonites was determined in samples compacted to different dry densities (Lloret et al., 2004; Villar, 2007; Villar and Gómez-Espina, 2008). The volume of the samples remained constant during the determinations, since they were confined in constant volume cells. The FEBEX bentonite showed overall higher retention capacity than the MX-80 bentonite for suctions above 10 MPa, but the trend changed for lower suctions.

## 3. Methodology

The basal spacings of the smectite of bentonite samples of different dry densities and water contents were determined by X-ray diffraction. Most of the samples analysed were prepared specifically for this research, whereas those from Section 3.4 came from tests whose main purpose was not the study of basal spacings. A compilation of results previously published—those in section “Stabilisation at different relative humidities”—is also reported here.

Basically, the samples were prepared in two different ways. To prepare the samples for the tests “Stabilisation after compaction with different water contents”, the powdered bentonite was mixed with water and subsequently compacted to dry densities between 1.0 and  $2.1 \text{ g}/\text{cm}^3$  and let stabilise for different periods of time. The rest of the samples were manufactured by compacting the powdered clay with its hygroscopic water content and they were later saturated to different degrees of saturation either with liquid water (tests “Saturation at constant volume” and “Thermo-hydraulic cells”) or with water in the vapour phase (tests “Stabilisation at different relative humidities”).

Finally, X-ray profiles were registered in the two kinds of samples to determine the smectite basal spacing. For that, the X-ray profiles of a sufficiently flat surface of the samples were registered at room temperature without any previous treatment. An anti-cathode of Cu ( $\text{CuK}\alpha$ ) radiation was used with a Philips model X’Pert-MPD diffractometer at 40 mA, 45 kV operating condition. X-ray diffraction (XRD) experimental profiles were obtained with a 0.1 mm entrance slit and a scanning rate of  $0.02^\circ/2\theta/\text{s}$ . Data were collected from  $0.2$  to  $30^\circ 2\theta$ . The position of the peaks was adjusted by using the quartz in the samples as an internal standard. A profile function was fitted to the observed intensities in order to obtain better peak parameters (peak position, net intensity and full width at half maximum (FWHM)) completely describing the measured scan. The pseudo-Voigt profile function, which is the weighted mean between a Lorentz and a Gaussian function, was used. It was also used to deconvolute overlapped peaks. The basal spacings thus determined are given in Ångström units.

The gravimetric water content ( $w$ ) of the bentonite was determined by oven drying at  $110^\circ\text{C}$  during 48 h in specimens adjacent to those analysed by X-ray diffraction as well as in the latter. In this way the drying of the samples caused by the radiation process could be assessed, and generally judged not significant. Gravimetric water content is defined as the ratio between the mass of water and the mass of dry solid expressed as a percentage. Due to the different nature of the cations in the interlayer, for the MX-80 bentonite the mass loss between  $110$  and  $175^\circ\text{C}$  is very small, whereas for the FEBEX bentonite there is a continuous and significant loss of mass even up to temperatures as high as  $200^\circ\text{C}$ . Since we used a standard temperature of  $110^\circ\text{C}$  to determine the dry mass, the FEBEX bentonite water content could have been in some cases underestimated.

A more detailed description of the methodology of each kind of test is given below.



### 3.1. Stabilisation after compaction with different water contents

Two different water contents—a very high and a very low one—and two dry densities—high and low—were used for these tests, which were performed both with the FEBEX and the MX-80 bentonite, according to the following procedures:

- A mixture of bentonite with its hygroscopic water content and deionised water was prepared so as to obtain a nominal water content of 30 wt.%. The mixture was let stabilise in plastic bags kept in a 100% relative humidity atmosphere for about a month. Afterwards portions of the mixture were uniaxially compacted to obtain cylindrical specimens of 3.2 cm in diameter and 1.2 cm in nominal height. Two different compaction pressures were applied, 1 and 99 MPa, in order to obtain bentonite nominal dry densities of 1.1 and 1.5 g/cm<sup>3</sup>, respectively. These densities are the lowest possible to get coherent specimens that did not crumble easily, and the highest that the compaction system capacity allowed. The average water degrees of saturation were about 60% for the low-density specimens and 100% for the high-density ones. Immediately after compaction, the X-ray profiles of two specimens of each dry density and bentonite type (8 specimens altogether) were registered. The other 8-specimen sets were kept at 20 °C in a 100% relative humidity atmosphere wrapped in paraffined foil for 7, 29 and 125 days prior to X-ray diffraction.
- A suitable quantity of bentonite with its hygroscopic water content was kept at 20 °C in a vacuum desiccator with a relative humidity of 4% (which was generated by a high-concentration sulphuric acid solution) until its water content stabilised, which was checked by periodically weighing the clay. At the end of this stabilisation phase, which took 3 months, the water content of the FEBEX bentonite was 5.8 wt.% and of the MX-80 was 1.6 wt.%. With this material, specimens of the size mentioned before were compacted to nominal dry densities of 1.5 and 2.0 g/cm<sup>3</sup> by applying uniaxial pressures of 14 and 45 MPa respectively. Two specimens of each density and bentonite were immediately analysed by X-ray diffraction, whereas the others were kept wrapped in paraffined foil in the desiccator at 20 °C for 42 days and then their X-ray diffraction profiles were registered.

Prior to X-raying the specimens were weighed and cut into two halves. One of the halves was used to determine the actual bentonite water content by oven-drying at 110 °C for 48 h, and the other one was preserved in paraffined foil and analysed by X-ray diffraction within less than an hour both in the flat surface and in the cut surface.

### 3.2. Stabilisation at different relative humidities

These tests were performed with the main aim of determining the water retention curve of compacted samples kept at constant volume, avoiding the swelling of the clay during wetting. The results and technical details were first presented in Villar (2007). They were performed in special cells consisting of a corrosion-resistant stainless steel cylindrical body with two perforated covers joined by bolts. The clay with its hygroscopic water content was compacted directly inside the cell ring using static uniaxial compaction. The length of the specimens was 1.20 cm and their cross section 11.34 cm<sup>2</sup>. The FEBEX bentonite was compacted at nominal dry densities of 1.5 and 1.6 g/cm<sup>3</sup> and the MX-80 bentonite at nominal dry densities of 1.3 and 1.6 g/cm<sup>3</sup>.

The cells were placed in desiccators with sulphuric acid or NaCl solutions, in order to control the relative humidity (or relative vapour pressure), which was generated by the water activity of the solutions. The range of RH used was from 20 to 79% for the FEBEX bentonite and from 40 to 99% for the MX-80 bentonite. The porous stones and the

perforated covers of the cells allowed the exchange of water in the vapour phase between the clay and the atmosphere of the desiccators. The water content variation of the bentonite was checked by periodic weighing. The equilibrium was reached approximately after 2 to 4 months, depending on the dry density of the clay and the suction imposed. The temperature was kept constant at 20 °C during the tests. Once the water content of the clay was stable, the samples were extracted from the cell, weighed, preserved in paraffined foil immediately after extraction from the cell, and within less than an hour, the X-ray profile of a plane surface of them was registered at laboratory temperature after removing the foil and without any further treatment. Afterwards they were oven-dried at 110 °C for 48 h to check their water content.

### 3.3. Saturation at constant volume

These tests were performed in standard oedometers usually employed to determine the bentonite swelling pressure. The swelling pressure test makes it possible to determine the equilibrium swelling pressure exercised by a sample on complete saturation at constant volume. The samples were prepared by means of uniaxial compaction of the clay with its hygroscopic water content directly in the oedometer rings. The initial height of the specimens was 1.20 cm and their section was 9.98 or 11.40 cm<sup>2</sup>. Specimens of different initial dry densities were obtained by varying the mass of clay and the compaction pressure. The oedometer ring prevented the sample, which was confined between two porous stones at its upper and lower surfaces during the test, from deforming laterally. Once in the oedometer cell the lower porous stone was covered with deionised water, such that the sample began to saturate from the bottom upwards, allowing the air in the pores to escape through the upper part. The sample volume was kept constant during saturation by applying the necessary loads by means of a system of levers. The swelling pressure exercised by the sample was determined from the load that had to be applied in order for the volume of the sample to be kept constant during saturation. The tests were performed at laboratory temperature.

Swelling pressure tests are usually considered to be completed when, under a constant vertical load, no strain is observed for at least 24 h, which usually takes about 4 days (Villar and Lloret, 2008). However, in the tests reported here, the minimum duration of the tests was 40 days. Once the sample was dismantled it was immediately weighed and analysed by X-ray diffraction within an hour. The specimen dry weight, necessary to compute the water content and dry density, was determined after XRD by oven-drying at 110 °C during 48 h.

Additionally, two swelling pressure tests were performed in a large oedometer that allowed the measurement of the evolution over time of swelling pressure and water intake (see the description in Imbert and Villar, 2006). The samples were 5.0 cm in height and 10.0 cm in diameter and were saturated through the bottom with deionised water injected at pressures between 0.01 and 0.6 MPa. The material used was the FEBEX bentonite dried (initial water content 4.7 wt.%) and pelletised following the procedure described in Hoffmann et al. (2007). The pellets mixture was gently compacted to obtain a dry density of 1.36 g/cm<sup>3</sup>. In test MGR13, after saturation for 762 days, the hydraulic conductivity of the material was determined by measuring the water outflow on top upon increasing the water injection pressure at the bottom of the sample to 1.2 MPa whilst the upper pressure was 0.6 MPa for 320 further days. Test MGR14 was running for 265 days and it did not include the permeability determination phase. In both cases at the end of the tests the cell was dismantled and the bentonite sample was cut into three horizontal sections whose dry density, water content and basal spacing were determined as described above.



**Table 1**  
Characteristics of the thermo-hydraulic tests.

Clay	FEBEX	MX-80
Height (cm)	60	20
Initial $w$ (%)	13.8	15.8
Initial $\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.64	1.70
Heater temperature (°C)	100	140
Water type	Granitic	Deionised
Duration (months)	92	17

### 3.4. Thermo-hydraulic cells

The thermo-hydraulic tests were performed in cylindrical cells in which compacted bentonite was subjected simultaneously to heating and hydration, in opposite directions, with the aim of simulating the conditions of the bentonite barrier in a HLW repository. These tests were not specifically designed to study basal spacings, although they were determined as a complementary information in some of the samples. Two already published tests were considered in this study:

- An infiltration test in a Teflon cell with inner length 60 cm and internal diameter 7 cm that was running for 7.6 years (Fernández and Villar, 2010; Villar et al., 2008). Six 10-cm height blocks of FEBEX clay compacted with its hygroscopic water content at an initial nominal dry density of 1.65 g/cm<sup>3</sup>, were stacked inside the cell. The bottom part of the cell was a flat stainless steel heater set during the test at a temperature of 100 °C. Hydration with granitic water (salinity 0.02%) took place through the upper surface under an injection pressure of 1.2 MPa.
- A 20-cm high and 7-cm diameter column (two 10-cm high blocks) of MX-80 bentonite compacted at a dry density of 1.72 g/cm<sup>3</sup> with an initial water content of 16 wt.% that was submitted to heating and hydration by opposite ends for 496 days. The temperature at the bottom of the column was set at 140 °C and on top at 30 °C, and deionised water was injected on top at a pressure of 0.01 MPa (Gómez-Espina and Villar, 2010).

The characteristics of both tests are summarised in Table 1. At the end of the tests the bentonite column was extracted and cut into horizontal sections (24 in the case of the FEBEX column and 10 in the case of the MX-80 column). In each of these sections gravimetric water content and dry density, amongst many other parameters, were determined. In addition, the basal spacing of the smectite was determined in some of these samples, which were preserved in paraffined foil at room temperature from sampling to the time of X-raying. This period of time was of several days.

**Table 2**  
Basal spacings measured in specimens compacted at different dry densities ( $\rho_d$ ) with different water contents ( $w$ ) after stabilisation for different periods of time (two specimens of each kind were used, each basal spacing value is the average of 3 to 5 measurements on these two, except for the samples indicated with \*).

FEBEX				MX-80			
Time (days)	$w$ (%)	$\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d(001)$ (Å)	Time (days)	$w$ (%)	$\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d(001)$ (Å)
0	31.4	1.09	16.69 ± 0.84	0	30.4	1.11	16.15 ± 0.87
0	31.4	1.48	17.27 ± 0.24	0	30.4	1.50	16.54 ± 0.37
7	31.4	1.13	16.53 ± 0.50	7	30.4	1.15	16.24 ± 0.43
7	31.4	1.48	16.71 ± 0.21	7	30.4	1.50	16.27 ± 0.70
29	29.8	1.14	16.73 ± 0.29	36	29.1	1.13	15.84 ± 0.63
29	29.2	1.51	16.47 ± 0.35	36	25.1	1.55	16.46 ± 0.46
125	30.5	1.14	16.58 ± 0.36	104	28.9	1.13	16.15 ± 0.33
131	29.4	1.50	16.26 ± 0.42	110	29.6	1.51	15.76 ± 0.36
125 <sup>a</sup>	28.6	1.55	15.95				
0	6.2	1.63	13.50 ± 0.11	0	1.9	1.62	11.53 ± 0.41
0	6.2	2.09	13.66 ± 0.14	0	1.9	2.19	10.53 ± 0.30
42 <sup>a</sup>	6.2	1.65	13.80	42	1.9	1.67	10.58 ± 0.05
42 <sup>a</sup>	6.2	2.11	14.46	42	1.9	2.21	10.32 ± 0.01

## 4. Results

### 4.1. Stabilisation after compaction with different water contents

The X-ray profiles of the specimens compacted according to the procedure given in the Methodology section were registered after stabilisation for different periods of time. Table 2 summarises the results obtained. At least two samples were compacted with the same dry density, water content and stabilisation time. In each of these specimens two X-ray measurements were performed on two perpendicular surfaces. The basal spacings measured on these two surfaces for a given sample were usually very close.

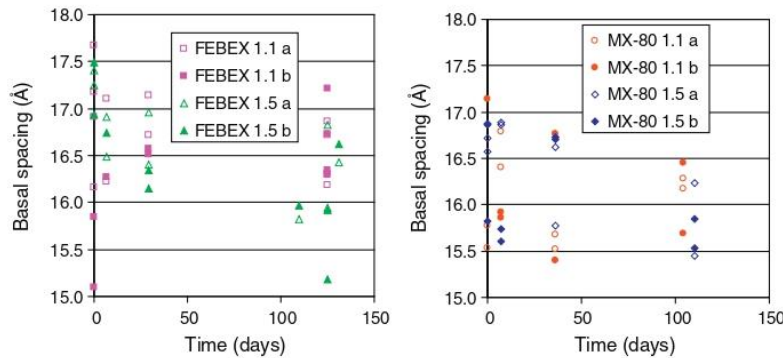
Fig. 1 shows the results obtained in samples of FEBEX and MX-80 bentonites of nominal water content 30 wt.% and Fig. 2 shows the XRD patterns of some of these samples. For all the densities and times of stabilisation, the average value of the  $d(001)$  reflection for the 30 wt.% water content samples lies between 15.8 and 17.0 Å for the FEBEX bentonite and between 15.6 and 16.7 Å for the MX-80 bentonite, i.e. slightly lower.

For the tests in low water content samples both bentonites were dried prior to compaction in a low relative humidity environment, but the water content reached by the MX-80 was lower (2 wt.%) than that of the FEBEX bentonite (6 wt.%), due to the different water retention capacities of both clays.

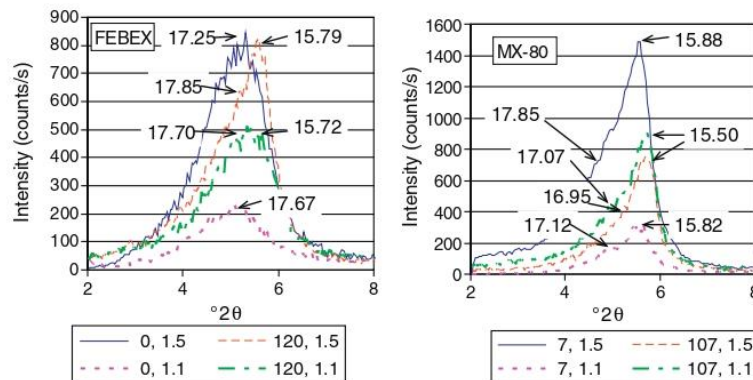
There was not a clear evolution of basal spacing over time either in the wet or in the dry samples, although the basal spacing of the FEBEX samples compacted to a dry density of 1.5 g/cm<sup>3</sup> tended to decrease over time. The effect of dry density on the basal spacing was neither clear, although the intensity of the reflections was usually higher for the higher density, both for the wet and the dry samples (Fig. 2).

### 4.2. Stabilisation at different relative humidities

The bentonites compacted with their hygroscopic water content at two different dry densities were equilibrated under several relative humidities whilst keeping the volume of the samples constant. The results obtained were initially published in Villar (2007) and are replotted in Fig. 3. The basal spacing increased with water content or relative humidity, but this increase was clearer in the higher density samples, which for the highest water contents displayed higher basal spacing than the lower density samples. Although for relative humidity higher than 60% the basal spacings of both bentonites were similar, and corresponding to the 2-layer hydrate, for lower relative humidity the difference between both became notable.



**Fig. 1.** Basal spacings of samples of nominal water content of 30 wt.% compacted at different dry densities (indicated in  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) measured at different times after compaction either on the flat (reference a) or the cut surface (reference b).



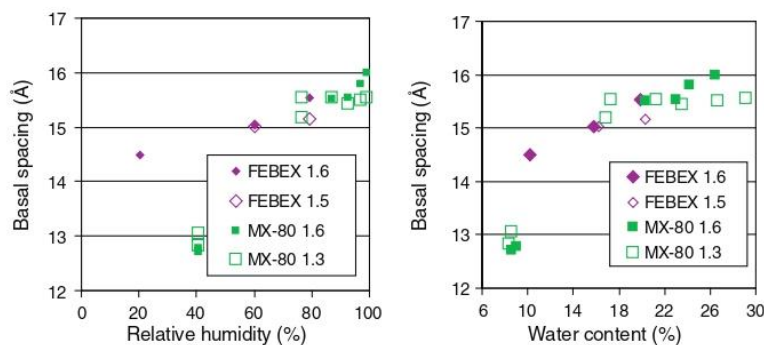
**Fig. 2.** XRD patterns of some of the bentonite samples compacted at nominal water content of 30 wt.%. The equilibration time (days) and the dry density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) are shown in the legend. The position of the peaks is indicated in Å.

#### 4.3. Saturation at constant volume

Swelling pressure tests were performed in samples compacted with its hygroscopic water content at dry densities between 1.1 and  $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ . The results obtained are summarised in Tables 3 and 4, where the dry density ( $\rho_d$ ), water content ( $w$ ), degree of saturation ( $S_r$ ), swelling pressure ( $P_s$ ) and basal spacing measured after dismantling are indicated. The slight differences between initial and final densities were mostly due to the load limitations of the oedometers used, which had no capacity to counteract the high swelling pressures of the densest samples. The degrees of saturation of the less dense

samples were below 100%. On the contrary, the high density samples had final degrees of saturation much higher than 100%, which is attributed to the higher density of the interlayer water, which is predominant in highly compacted specimens (Jacinto et al., in press; Marcial, 2011; Villar, 2002).

The results obtained in the large oedometer in samples of FEBEX bentonite pellets are shown in Table 5. The height of the samples (5 cm) allowed cutting them in three sections that were separately analysed. Hydration took place through the bottom of the samples, for which reason the water content of the bottom subsamples was higher and the dry density lower. The particularity of these tests, in



**Fig. 3.** Basal spacing at equilibrium as a function of relative humidity and water content for bentonite compacted to different dry densities, indicated in  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Modified from Villar (2007).



**Table 3**  
Results of the swelling pressure tests for FEBEX bentonite.

Initial $\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	$P_s$ (MPa)	Duration (days)	Final w (%)	Final $\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	Final $S_r$ (%) <sup>a</sup>	$d(001)$ Å
1.15	0.5	42	42.4	1.17	88	16.91
1.19	0.3	61	48.3	1.22	107	18.69
1.20	0.8	61	42.0	1.21	92	18.37
1.27	0.7	68	40.5	1.27	98	18.30
1.31	0.9	160	38.3	1.32	98	18.79
1.40	2.0	118	32.9	1.39	94	18.50
1.49	2.6	92	32.2	1.49	106	18.84
1.48	2.3	84	34.7	1.47	112	19.73
1.49	3.0	68	31.4	1.49	105	18.80
1.59	6.2	117	30.4	1.59	118	18.70
1.78	12.3	62	26.4	1.75	132	17.90

<sup>a</sup> Computed taking the density of water as 1.0 g/cm<sup>3</sup>.

addition to their size, was that water was injected applying a hydraulic pressure, whilst in standard oedometers the saturation water was at atmospheric pressure.

Fig. 4 shows the swelling pressure values measured for both bentonites. As expected for a Na-bentonite, the MX-80 bentonite developed higher swelling pressure than the FEBEX bentonite. The figure shows also the empirical fitting and range of variation obtained for FEBEX bentonite in shorter swelling pressure tests (Villar and Lloret, 2008). Swelling pressure values obtained in shorter tests for MX-80 can be found in Villar (2005).

The main difference between the two large-scale tests was the duration, which was much longer for test MGR13, and that hydraulic conductivity was determined after saturation applying a pressure of 1.2 MPa in test MGR13. Despite the fact that the average final water content in both tests was similar, the basal spacings measured in the longer test were higher.

The basal spacings measured at the end of the swelling pressure tests are shown in Fig. 5 as a function of the final water content and dry density. There was a trend for the basal spacings to increase with water content, except for some of the lower density samples of FEBEX bentonite (the density of these samples is indicated in the figure). For the higher water contents, those above 40%, the MX-80 bentonite displayed basal spacings slightly above 20 Å, indicating full development of the 3-layer hydrate. Since all the samples were saturated, the samples with higher water contents were also those of lower dry density. Consequently, the relationship between basal spacing and dry density was inverse to that with water content for the MX-80 bentonite. However, for the FEBEX bentonite the decrease of basal spacing with dry density was not so clear. Nevertheless, the basal spacings measured for the higher densities corresponded also to the 3-layer hydrate. The  $d(001)$  peak tended to be broader the lower the density, especially for the MX-80 bentonite.

Fig. 6 shows the basal spacings measured for different swelling pressure tests performed with bentonite compacted at dry density lower than 1.4 g/cm<sup>3</sup> running for different times. The swelling pressure values did not depend on the duration of the tests and were related just to dry density (Table 5). However, for similar swelling pressure values (and hence dry densities) different basal spacings were measured depending on the duration of the tests. It seems

**Table 4**  
Results of the swelling pressure tests for MX-80 bentonite.

Initial $\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	$P_s$ (MPa)	Duration (days)	Final w (%)	Final $\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	Final $S_r$ (%) <sup>a</sup>	$d(001)$ Å
1.08	0.4	43	59.1	1.07	102	20.22
1.20	0.4	35	50.9	1.20	107	20.41
1.28	1.3	89	42.4	1.28	100	20.25
1.48	4.1	89	32.9	1.48	102	18.66
1.69	11.6	43	28.7	1.68	120	18.39

<sup>a</sup> Computed taking the density of water as 1.0 g/cm<sup>3</sup>.**Table 5**  
Results of the swelling pressure tests in the large oedometer for FEBEX bentonite.

Position	MGR13, 1083 days, $P_s$ 1.49 MPa				MGR14, 265 days, $P_s$ 1.46 MPa			
	Final w (%)	Final $\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	Final $S_r$ (%) <sup>a</sup>	$d(001)$ Å	Final w (%)	Final $\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	Final $S_r$ (%) <sup>a</sup>	$d(001)$ Å
Upper	35.9	1.35	98	19.65	35.0	1.39	100	18.31
Central	35.8	1.36	99	19.57	35.6	1.38	100	18.50
Bottom	38.3	1.31	94	19.75	39.7	1.28	97	18.60
Average	36.7	1.34	97	19.66	36.8	1.35	99	18.47

<sup>a</sup> Computed taking the density of water as 1.0 g/cm<sup>3</sup>.

that longer tests gave place to higher final basal spacings, despite the fact that the water content and swelling pressure values were similar. This was particularly clear for the two tests performed in the large-scale oedometer.

#### 4.4. Thermo-hydraulic cells

Two thermo-hydraulic tests were performed in cylindrical cells in which compacted bentonite was subjected simultaneously to heating and hydration in opposite directions (Table 1). The water content and dry density along the columns at the end of the TH tests are shown in Fig. 7, where the length was normalised for each column for the sake of comparison. At the end of both TH tests there were important water content and dry density gradients along the bentonite columns (Fernández and Villar, 2010; Gómez-Espina and Villar, 2010; Villar et al., 2008).

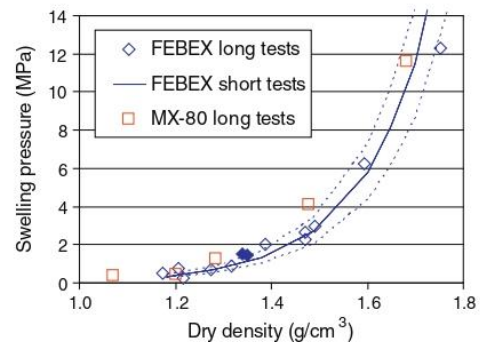
The measurement of the  $d(001)$  distance by XRD was done in sub-samples taken all along the FEBEX column and just at the ends of the MX-80 column (Fig. 8). The gradual change of water content along the bentonite column observed in Fig. 7 was also reflected in the basal spacing in the  $c$  axis direction. For the FEBEX bentonite the  $d(001)$  spacing changed from 18.5 Å near the hydration surface to 14.5 Å near the heater, whereas for the MX-80 the basal spacing was 16.5 Å near the hydration surface and 9.7 Å near the heater.

The intensity of the main diffraction peak of the smectite was low for all the samples, since they were not artificially oriented before the X-raying. No trend of variation of this parameter along the columns was observed.

## 5. Discussion

### 5.1. Analysis of the diffraction patterns obtained

The fact that the diffraction patterns were obtained in non-oriented samples gave place in some cases to low intensity signals. In addition, due to the instrumental conditions the signal/noise ratio

**Fig. 4.** Swelling pressure values for the two bentonites tested. The filled symbols correspond to samples tested in the large-scale oedometer. The lines indicate the empirical fitting for FEBEX bentonite obtained in shorter tests and its range of variation.

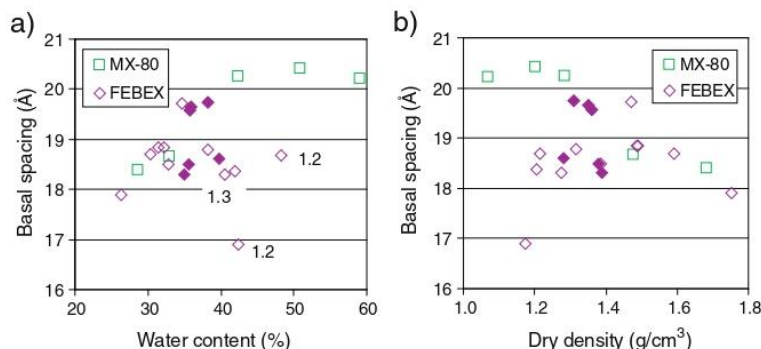


Fig. 5. Basal spacing as a function of the water content and dry density at the end of the swelling pressure tests. Filled symbols correspond to samples tested in the large-scale oedometer. Dry densities in a) are indicated in  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

was sometimes low, which could have been improved by increasing the time per step of the measurement, but this in turn could have caused additional superficial drying of the samples and consequently changes in the hydration state detected by X-ray diffraction. Other possible instrumental parameter changes that could have increased the signal/noise relation would at the same time increase the instrumental asymmetry of the spacings or cause a loss of resolution, and this is why they were discarded.

The diagrams obtained on the cut surface of the samples stabilised after compaction with different water contents presented additional quality problems, due to the difficulty of setting this surface, which was usually quite irregular, perpendicular to the radiation. The aim of recording the X-ray diffraction profiles both on the flat and on the cut surfaces was to determine the possible influence of the orientation of the clay with respect to the compaction direction on the basal spacing. Despite the generally lower intensity of the patterns obtained on the cut surface, the basal spacings measured were very close to those obtained in the flat surface for the same sample. Guillot et al. (2001) did not observe differences between the characteristics of samples of a Ca bentonite as observed by X-ray diffraction on surfaces parallel or perpendicular to the mechanical stress applied during its compaction, which they interpreted as an evidence of the isotropic organisation of the material at the aggregate scale.

In addition to the low signal/noise ratio of some of the diagrams, another factor that could have hampered the determination of the actual layer thickness was the fact that in the low angle region the convolution of all the factors contributing to the experimental

thickness of the real layer is affected by the Lorentz polarisation factor, which has a strong negative slope in this region. This could cause some displacement of the  $d(001)$  reflection to lower angles and would cause a wrong overestimation of the interlayer thickness. To check the possible effect of this factor in our results, we run a test on a disoriented powder of Cheto montmorillonite under exactly the same instrumental conditions that we used in our research. The FWHM asymmetry ratio obtained was 1.004 for a peak at 15.04 Å and the signal/noise ratio was high, which indicated that, at least for basal spacings around this value and lower, the instrumental effect was not critical.

The  $d(001)$  reflection could also be broadened by the existence of mixed-layers, but in the case of the bentonites used the content is considered too low (around 11% and 8% interstratified illite in FEBEX and MX-80, respectively) to contribute significantly to the peak position and width. In any case, the effect of the interstratified illite on the asymmetry of the peaks would be the same in all the patterns obtained, since the samples analysed did not suffer mineralogical transformations during the treatment prior to their analysis by X-ray diffraction.

Despite the different factors mentioned affecting the shape of the diffraction patterns obtained in this work, many of the patterns could be analysed considering that the  $d(001)$  reflection consisted actually of two peaks. In particular, for all the MX-80 samples and for the FEBEX samples equilibrated for longer times shown in "Stabilisation after compaction with different water contents" section, two peaks could be determined in the XRD patterns, one around 17.6 Å and the other one around 16.1 Å for the FEBEX bentonite, and around 17.3 and 15.7 Å for the MX-80 bentonite (Fig. 9). The values shown in Table 2 and in Fig. 1 are in fact the average of these two. The double peaks would reflect the coexistence of populations of quasicrystals with different hydration states. In fact, these values indicate the predominance of the 2-layer hydrate state and the transition to the 3-layer hydrate state.

## 5.2. Change of basal spacing with water content

The results obtained for the various kinds of tests have been plotted in Fig. 10 as a function of the water content of the samples. For the MX-80 bentonite, samples with water contents between 0 and 59 wt.% were analysed, and the basal spacings measured lay between those corresponding to 0 and above 3 hydrates in the interlayer. For the FEBEX bentonite the range of water contents was narrower, between 6 and 48 wt.%, and the basal spacings measured corresponded to 1, 2 and 3 layer hydrates. Indeed the basal spacings tended to increase with water content and, despite the dispersion of the results, it seems that the increase was linear in the case of the FEBEX bentonite and took place in a more stepwise manner for the MX-80 bentonite. The fact that the samples were saturated with water in the liquid

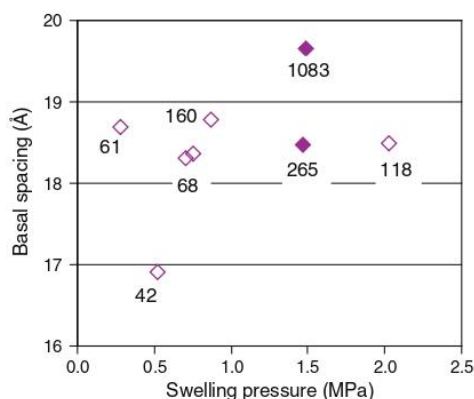


Fig. 6. Basal spacing measured at the end of swelling pressure tests performed with FEBEX bentonite compacted at dry densities below  $1.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Filled symbols correspond to samples tested in the large-scale oedometer (average of 3 measurements). The duration of the tests is indicated in days.



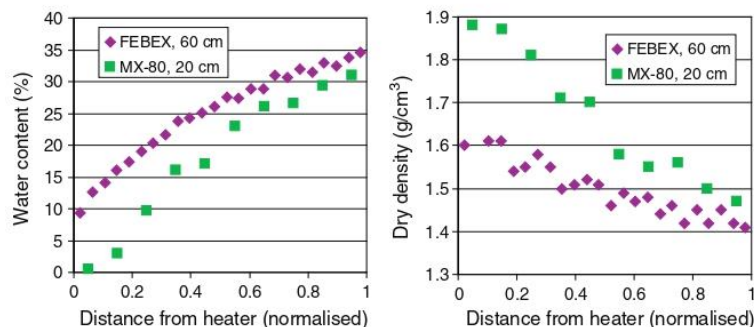


Fig. 7. Final water content and dry density along the bentonite columns of the TH tests.

or the vapour phases did not seem to affect the results, but the higher spacings were obtained in the samples coming from swelling pressure tests that had been fully saturated with liquid water. The dispersion of the results could be attributed to the different densities of the samples tested and the different durations of the equilibration time, since both factors seemed to affect the interlayer hydration, as discussed below.

In particular, the change in basal spacing observed along the column of the FEBEX thermo-hydraulic cell reflected an evolution of the interlayer hydration state from the wetter to the drier bentonite from the 3- to the 2-layer hydrate, the latter corresponding to the conditions of the initial bentonite (Fig. 8). For the TH test with MX-80 the change in basal spacing reflected a change in the interlayer hydration state along the column from the 2-layer hydrate near the hydration surface to the 0-layer hydrate near the heater, the latter corresponding to conditions much drier than the initial state. As in the case of the samples stabilised after compaction with different water contents, the peak for the wettest sample ( $w = 31$  wt.%) could be splitted in two peaks at 17.3 and 15.7 Å (Fig. 9).

Smectites typically show a stepwise hydration behaviour corresponding to the intercalation of discrete sheets of water molecules in their interlayers, although different hydration states can coexist within smectite crystallites. It is well known that the 001 peak broadening during a smectite hydration or dehydration is due to the interstratification of layers of different hydration states. Morodome and Kawamura (2009) analysed by XRD the basal spacing evolution of Na and Ca montmorillonites for different temperatures (between 50 and 150 °C) as RH increased. For the Na montmorillonite, at the RH intervals where the basal spacing changed from that corresponding to 0 to 1-layer hydrate and from 1 to 2-layer hydrate, the FWHMs showed maxima and the peaks were clearly asymmetric irrespective of the temperature. The Na montmorillonite showed clearly the 0, 1 and 2-layer hydration states and the corresponding transitions, whereas the Ca montmorillonite did not have a definite 1-layer hydration state, since the basal spacings increased

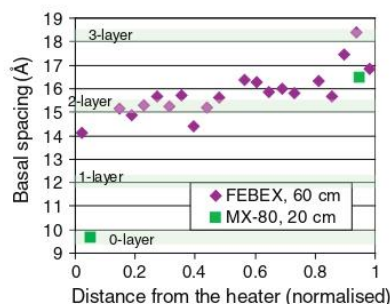


Fig. 8. Basal spacings measured by XRD in unaltered samples of TH tests. The horizontal bands indicate the range of spacings corresponding to the different hydration states.

continuously over a wide interval of RH, which was attributed to the different hydration energies of the exchangeable cations. Since the RH in their tests did not go above 96%, they did not observe the 3-layer hydration state for any temperature.

In our tests the transition from the 1- to the 2-layer hydrate took place at lower water contents for the FEBEX than for the MX-80 bentonite, as could be expected from the different hydration energies of their interlayer cations. In fact, for water contents as low as 6 wt.% the FEBEX bentonite had basal spacings indicating the predominance of 2-layer hydrates, whereas for water contents below 9 wt.% the MX-80 bentonite basal spacings corresponded to the 1-layer hydrate. For these low water contents no double peaks were observed. Obviously, MX-80 samples with water contents close to 0 had basal spacings around 9.5 Å. For water contents between 15 and 30 wt.% for the FEBEX bentonite and between 20 and 30 wt.% for the MX-80 bentonite the experiments showed a range of basal spacings corresponding to the 2-layer hydrate, particularly for the FEBEX bentonite (Fig. 10). This could be interpreted as due to the possibility that variable amounts of water might be accommodated in the interlayer region with slight adjustments in the interlayer water structure (Colten, 1986).

Wu et al. (1997) observed that in dehydration and rehydration processes of divalent montmorillonite, there were two distinct states between the 3- and 2-layer hydration states: homogeneous dehydration (between 19 and ~17.5 Å) and interstratification (between ~17.5 and 15 Å). These authors considered that the different characteristics of these transitions could be caused by the different thermodynamic properties of the water supporting interlayer spacings below or above 17.5 Å. The former would be more structurally bonded, whilst

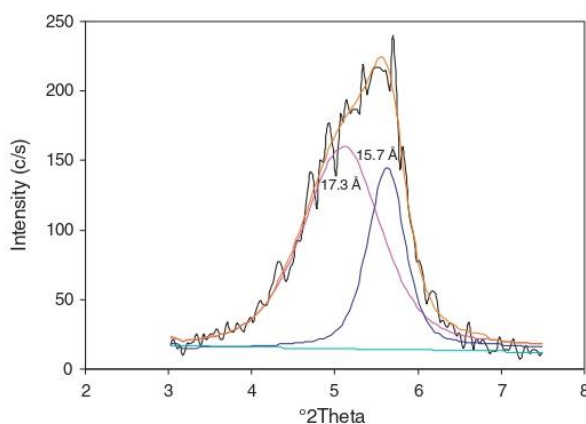
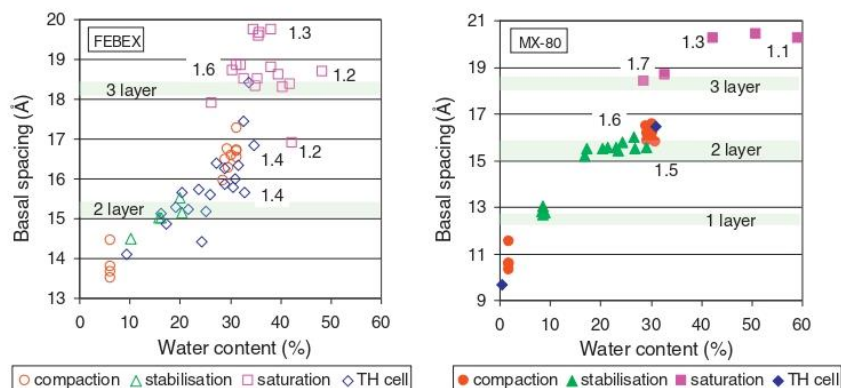


Fig. 9. Profile fitting of the XRD pattern of the sample closest to the hydration surface in the TH test performed with MX-80 ( $w = 31$  wt.%,  $\rho_d = 1.47$  g/cm<sup>3</sup>).





**Fig. 10.** Summary of basal spacings measured (compaction: stabilisation after compaction at different water contents, stabilisation: stabilisation at different RH (results from Villar, 2007), saturation: saturation at constant volume). The dry density of some of the samples is indicated in  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

the latter might have properties closer to those of the external bulk water. It was also shown by Monte Carlo simulations that the configuration of the water molecules in the two-layer hydrate of smectites differed significantly from that characterising bulk water (Rinnert et al., 2005; Sposito et al., 1999), which was also confirmed by low field proton NMR even for three layers of water (Montavon et al., 2009). Numerous spectroscopic studies showed that the properties of sorbed water were different from those of bulk water, especially when less than three layers of water were present in the interlayer region (Schoonheydt and Johnston, 2006).

### 5.3. Effect of bentonite density on basal spacings and evolution over time

The results obtained in samples stabilised under different relative humidities were compared with those obtained by other authors in powder samples of similar bentonites that were allowed to swell during equilibration, and it was found that the basal spacings in these samples were of the same order than those measured in confined samples for the same RH (Villar, 2007). This indicates that, in the ranges of RH and dry density tested, the interlayer swelling was not hindered by external confinement and that when the bentonite was saturated under confined conditions, the water was predominantly retained in the interlayer, whereas in unconfined powder samples the additional water can be simply adsorbed in the external pore network. In fact, recent works have shown—by a combination of XRD structure modelling, molecular simulation and water sorption gravimetry—that at high relative humidity the structure of a Na-smectite does not evolve despite the increase of water content, which was attributed to the water sorption on external surfaces and meso and macropores (Ferrage et al., 2010, 2011).

Fernández and Rivas (2005) analysed the XRD patterns of powdered samples of FEBEX bentonite with different water contents, and observed a continuous increase of basal spacing from 15.0 Å for water content of 18 wt.% to 18.5 Å for water content of 60 wt.%. In samples with water content higher than 34 wt.% they could decompose the  $d(001)$  peak in two peaks indicating the coexistence of populations of quasicrystals with two or three hydrates of water in the interlayer space or a combination of both. However, for the bentonites studied in this work, the transition from the 2- to the 3-layer hydrate seemed to take place at water contents around 30 wt.%, irrespective of the dry density, since around this water content a  $d(001)$  peak broadening was systematically observed. However, the double peak was clearly observed only in the MX-80 bentonite samples and in the FEBEX samples equilibrated for longer times. The fact that we worked with compacted samples is probably the reason why we observed this double peak for lower water contents than Fernández (2004) and Fernández and Rivas (2005).

Higher basal spacings were found after longer swelling pressure tests of the same dry density and same equilibrium swelling pressure and final water content (Fig. 6), which points to a redistribution of the water inside the clay microstructure over time. In addition, it would suggest that, if there was an effect of water content redistribution on the equilibrium swelling pressure value, it was not possible to macroscopically discriminate it.

Kozaki et al. (1998) measured by XRD a decrease in the inter-lamellar space as the dry density of saturated Na-montmorillonite increased from 1.1 to 1.8  $\text{g}/\text{cm}^3$ . They observed the 2 and 3-layer hydration states in the clay compacted at dry densities of 1.4 and 1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ , whereas for lower dry densities they observed the 3-layer hydrate and for higher densities just the 2-layer hydrate. In contrast to these authors, we measured basal spacings higher than 18 Å in bentonite compacted at dry density as high as 1.75  $\text{g}/\text{cm}^3$ . In particular, this high-density sample was saturated in the oedometer for 43 days (Table 4), whereas the samples used by Kozaki et al. were saturated just during 30 days for all the range of dry densities. These authors assumed full saturation for all the samples after this period of time, which was probably not true since the permeability of bentonite decreases exponentially with dry density and consequently, samples of higher dry density would need longer saturation times. Besides, the samples used by these authors were 2.0 cm in height, whilst our samples were 1.2 cm in height, which would imply the need for longer saturation times in the former case, and enhance the possibility that the higher density samples were actually not fully saturated when the basal spacing was measured, which would be the reason why they did not find the 3-layer hydrate in the high density samples. We actually observed in the swelling pressure tests an increase of the basal spacing over time when the bentonite was kept in contact with water at constant volume (Fig. 6). It is noticeable that this basal spacing increase did not imply a macroscopic swelling pressure change over time. Interestingly, numerical simulations of calcium and sodium montmorillonite hydrates showed oscillating normal pressure values as the basal spacing and number of water molecules in the system increased (Chávez-Páez et al., 2001a, 2001b). The kinetic control of the water adsorption was also observed by Fernández (2004) and Fernández and Rivas (2005) in tests performed with powder FEBEX bentonite mixed with a given water quantity and let stabilise for different periods of time: the basal spacing was higher the longer the equilibration time.

The 3-layer hydration state measured in our swelling pressure tests with MX-80 bentonite for the lower densities (Fig. 5) was found experimentally as an equilibrium state at room temperature and 1 atm by Wu et al. (1997) for divalent montmorillonite and Kozaki et al. (1998) and Saiyouri et al. (2004) for sodium montmorillonite. Furthermore, Devineau et al. (2006) observed the formation of



the 3-layer hydrate in MX-80 bentonite compacted at dry density of 1.7 g/cm<sup>3</sup> and equilibrated under a 98% RH atmosphere.

## 6. Conclusions

The basal spacings measured in samples of bentonite with different water contents compacted at various dry densities were presented. The materials used were two natural bentonites composed mainly of montmorillonite, one of them with a predominance of divalent cations in the exchange complex (FEBEX bentonite), and the other one with predominance of exchangeable sodium (MX-80 bentonite).

Some of the observations agree with well-known results from previous studies performed in powdered smectites. Thus, the transition from the 1- to the 2-layer hydrate took place at lower water contents for the FEBEX than for the MX-80 bentonite, as could be expected from the different hydration energies of their interlayer cations. In addition, for a wide range of water contents (between 15 and 30 wt.% for the FEBEX and between 20 and 30 wt.% for the MX-80), the basal spacings measured were around 15 Å, indicating the predominance of a 2-layer hydrate in the interlayer.

The transition to the 3-layer hydrate, marked by a broadening of the 001 peak, took place at water contents around 30 wt.% in both bentonites. In fact, a double peak could be observed for all the MX-80 samples and for the FEBEX samples equilibrated for longer times. The average basal spacing for this water content was slightly lower for the MX-80 than for the FEBEX bentonite. The full development of the 3-layer hydrate was observed in all the samples that were fully saturated under constant volume, even for dry densities as high as 1.75 g/cm<sup>3</sup>. In fact, for a given water content higher density samples tended to have higher basal spacings. This could also indicate that in low density samples part of the water is adsorbed in the pore network and not in the interlayer. The fact that in the low density samples the basal spacing increased over time without substantial change of water content or macroscopic swelling pressure, would point to a redistribution of water inside the clay microstructure over time.

Finally, the dispersion observed in the values measured could be mostly attributed to the differences in dry density and hydration time, whereas these observations seemed rather independent on the way of saturation.

## Acknowledgements

This work was an oral presentation at the 2010 SEA-CSSJ-CMS Tri-lateral Meeting on Clays held in Seville (Spain) in June 2010. It was financed by ENRESA (Spanish Agency for Nuclear Waste Management) and the European Commission through the FEBEX Projects (EC Contracts FI4W-CT95-006 and FIKW-CT-2000-00016), the NF-PRO Project (EC Contract FI6W-CT-2003-02389) and the PEBS Project (FP7/2007-2011 Grant Agreement 249681) and by the research agreements CIEMAT/ENRESA 00/271 and CIEMAT/CIMNE 04/113. The laboratory work was performed at CIEMAT by R. Campos, J. Aroz and F.J. Romero. The assistance of Dr. J. Cuevas from the Autonomous University of Madrid for the X-ray patterns interpretation is deeply acknowledged. The manuscript has been improved by the review of Dr. E. Ferrage and another anonymous reviewer.

## References

- Bérend, I., Cases, J.M., Francois, M., Uriot, J.P., Michot, L., Masion, A., Thomas, F., 1995. Mechanism of adsorption and desorption of water-vapor by homoionic montmorillonites. 2. The Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup>-exchanged forms. *Clays and Clay Minerals* 43 (3), 324–336.
- Boek, E.S., Coveney, P.V., Skipper, N.T., 1995. Molecular modeling of clay hydration: a study of hysteresis loops in the swelling curves of sodium montmorillonites. *Langmuir* 11, 4629–4631.
- Cases, J.M., Bérend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F., Poirier, J.E., 1992. Mechanism of adsorption and desorption of water-vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir* 8 (11), 2730–2739.
- Cases, J.M., Bérend, I., Francois, M., Uriot, J.P., Michot, L.J., Thomas, F., 1997. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 3. The Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> exchanged forms. *Clays and Clay Minerals* 45 (1), 8–22.
- Chang, F.R.C., Skipper, N.T., Sposito, G., 1995. Computer-simulation of interlayer molecular-structure in sodium montmorillonite hydrates. *Langmuir* 11 (7), 2734–2741.
- Chávez-Páez, M., de Pablo, L., de Pablo, J.J., 2001a. Monte Carlo simulations of Ca-montmorillonite hydrates. *Journal of Chemical Physics* 114 (24), 10948–10953.
- Chávez-Páez, M., Van Workum, K., de Pablo, L., de Pablo, J.J., 2001b. Monte Carlo simulations of Wyoming sodium montmorillonite hydrates. *Journal of Chemical Physics* 114 (3), 1405–1413.
- Colten, V.A., 1986. Hydration states of smectite in NaCl brines at elevated pressures and temperatures. *Clays and Clay Minerals* 34 (4), 385–389.
- Devineau, K., Bihannic, I., Michot, L., Villieras, F., Masroui, F., Cuisinier, O., Fragneto, G., Michau, N., 2006. In situ neutron diffraction analysis of the influence of geometric confinement of crystalline swelling of montmorillonite. *Applied Clay Science* 31 (1–2), 76–84.
- ENRESA, 2000. FEBEX Project. Full-scale Engineered Barriers Experiment for a Deep Geological Repository for High Level Radioactive Waste in Crystalline Host Rock. Final Report, 1/2000. ENRESA, Madrid. (354 pp.).
- ENRESA, 2006. Full-scale engineered barriers experiment. Updated Final Report 1994–2004. Publicación Técnica ENRESA, 05-0/2006. ENRESA, Madrid. (590 pp.).
- Fernández, A.M., 2004. Caracterización y modelización del agua intersticial de materiales arcillosos: estudio de la bentonita de Cortijo de Archidona. PhD Thesis. Colección Documentos CIEMAT. CIEMAT, Madrid, 505 pp.
- Fernández, A.M., Rivas, P., 2005. Analysis and distribution of waters in the compacted FEBEX bentonite: pore water chemistry and adsorbed water properties. In: Alonso, E.E., Ledesma, A. (Eds.), *Advances in Understanding Engineered Clay Barriers*. A.A. Balkema, Leiden, pp. 257–275.
- Fernández, A.M., Villar, M.V., 2010. Geochemical behaviour of a bentonite barrier in the laboratory after up to 8 years of heating and hydration. *Applied Geochemistry* 25 (6), 809–824.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist* 90 (8–9), 1358–1374.
- Ferrage, E., Lanson, B., Michot, L.J., Robert, J.L., 2010. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modeling. *Journal of Physical Chemistry C* 114 (10), 4515–4526.
- Ferrage, E., Sakharov, B.A., Michot, L.J., Delville, A., Bauer, A., Lanson, B., Grangeon, S., Frapper, G., Jimenez-Ruiz, M., Cuervo, G.J., 2011. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-Smectite with tetrahedral layer charge. Part 2. Toward a precise coupling between molecular simulations and diffraction data. *Journal of Physical Chemistry C* 115 (5), 1867–1881.
- Gómez-Espina, R., Villar, M.V., 2010. Geochemical and mineralogical changes in compacted MX-80 bentonite submitted to heat and water gradients. *Applied Clay Science* 47 (3–4), 400–408.
- Guillot, X., Bergaya, F., Al-Mukhtar, M., Fleureau, J.-M., 2001. Influence of stress and suction on volume changes and microtexture of a Ca-smectite. In: Adachi, K., Fukue, M. (Eds.), *Clay Science for Engineering*. A.A. Balkema, Rotterdam, pp. 69–76.
- Hoffmann, C., Alonso, E.E., Romero, E., 2007. Hydro-mechanical behaviour of bentonite pellet mixtures. *Physics and Chemistry of the Earth* 32 (8–14), 832–849.
- Imbert, C., Villar, M.V., 2006. Hydro-mechanical response of a bentonite pellets/powder mixture upon infiltration. *Applied Clay Science* 32 (3–4), 197–209.
- Jacinto, A.C., Villar, M.V., Ledesma, A., in press. Influence of water density on the water retention curve of expansive clays. *Géotechnique*, <http://dx.doi.org/10.1680/geot.7.00127>.
- Kawamura, K., Ichiwaka, Y., 2001. Physical properties of clay minerals and water—by means of molecular dynamics simulations. *Bulletin of the Earthquake Research Institute, University of Tokyo* 76, 311–320.
- Kosakowski, G., Churakov, S.V., Thoenen, T., 2008. Diffusion of Na and Cs in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 56 (2), 190–206.
- Kozaki, T., Fujishima, A., Sato, S., Ohashi, H., 1998. Self-diffusion of sodium ions in compacted sodium montmorillonite. *Nuclear Technology* 121 (1), 63–69.
- Lloret, A., Romero, E., Villar, M.V., 2004. FEBEX II Project. Final Report on Thermo-hydro-mechanical Laboratory Tests. Publicación Técnica ENRESA, 10/2004. ENRESA, Madrid. (165 pp.).
- Madsen, F.T., 1998. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals* 33, 109–129.
- Marcial, D., 2011. A simple method to consider water density changes in the calculation of the degree of saturation of swelling clays. In: Alonso, E., Gens, A. (Eds.), *Unsaturated Soils*. CRC Press/Balkema, London, pp. 473–478.
- Montavon, G., Guo, Z., Tournassat, C., Grambow, B., Le Botlan, D., 2009. Porosities accessible to HTO and iodide on water saturated compacted clay materials and relation with the forms of water: a low field proton NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 7290–7302.
- Morodome, S., Kawamura, K., 2009. Swelling behaviour of Na- and Ca-montmorillonite up to 150 °C by in situ X-ray diffraction experiments. *Clays and Clay Minerals* 57 (2), 150–160.
- Pusch, R., Karland, O., Hökmark, H., 1990. GMM—a general microstructural model for qualitative and quantitative studies on smectite clays. SKB Technical Report TR 90-43. SKB, Stockholm.
- Rinnert, E., Carteret, C., Humbert, B., Fragneto-Cusani, G., Ramsay, J.D.F., Delville, A., Robert, J.L., Bihannic, I., Pelletier, M., Michot, L.J., 2005. Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: a multidisciplinary experimental and numerical study. *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 23745–23759.



- Saiyouri, N., Tessier, D., Hicher, P.Y., 2004. Experimental study of swelling in unsaturated compacted clays. *Clay Minerals* 39, 469–479.
- Schoonheydt, R.A., Johnston, C.T., 2006. Surface and interface chemistry of clay minerals. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*. Elsevier, Oxford, pp. 87–113.
- Skipper, N.T., Sposito, G., Chang, F.-R.C., 1995. Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 2. Monolayer hydrates. *Clays and Clay Minerals* 43 (3), 294–303.
- Sposito, G., Park, S.-H., Sutton, R., 1999. Monte Carlo simulation of the total radial distribution function for interlayer water in sodium and potassium montmorillonites. *Clays and Clay Minerals* 47 (2), 192–200.
- Stepkowska, E.T., 1990. Aspects of the clay electrolyte water-system with special reference to the geotechnical properties of clays. *Engineering Geology* 28 (3–4), 249–267.
- Villar, M.V., 2002. Thermo-hydro-mechanical characterisation of a bentonite from Cabo de Gata. *Publicación Técnica ENRESA 04/2002*. ENRESA, Madrid (258 pp.).
- Villar, M.V., 2005. MX-80 Bentonite, Thermo-hydro-mechanical Characterisation Performed at CIEMAT in the Context of the Prototype Project. *Informes Técnicos CIEMAT 1053*, Madrid.
- Villar, M.V., 2007. Water retention of two natural compacted bentonites. *Clays and Clay Minerals* 55 (3), 311–322.
- Villar, M.V., Gómez-Espina, R., 2008. Effect of temperature on the water retention capacity of FEBEX and MX-80 bentonites. In: Doll, D.G., Augarde, C.E., Gallipoli, D., Wheeler, S.J. (Eds.), *Unsaturated soils: Advances in Geo-engineering. Proceedings of the first European Conference on Unsaturated Soils, E-UNSAT 2008*. Durham, UK, July 2–4 2008. CRC Press/Balkema. Taylor; Francis Group, London, pp. 257–262.
- Villar, M.V., Lloret, A., 2008. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite. *Applied Clay Science* 39 (1–2), 38–49.
- Villar, M.V., Fernández, A.M., Martín, P.L., Barcala, J.M., Gómez-Espina, R., Rivas, P., 2008. Effect of heating/hydration on compacted bentonite: tests in 60-cm long cells. *Colección Documentos Ciemat*. CIEMAT, Madrid. (72 pp.).
- Wersin, P., Curti, E., Appelo, C.A.J., 2004. Modelling bentonite–water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects. *Applied Clay Science* 26 (1–4), 249–257.
- Wu, T.-C., Bassett, W.A., Huang, W.-L., Guggenheim, S., Koster van Groos, A.F., 1997. Montmorillonite under high H<sub>2</sub>O pressures: stability of hydrate phases, rehydration hysteresis, and the effect of interlayer cations. *American Mineralogist* 82, 69–78.
- Zheng, Y., Zaoui, A., Shahrouh, I., 2011. A theoretical study of swelling and shrinking of hydrated Wyoming montmorillonite. *Applied Clay Science* 51 (1–2), 177–181.



*Unsaturated Soils: Research & Applications – Khalili, Russell & Khoshghalb (Eds)*  
© 2014 Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-1-138-00150-3

## Retention curves of bentonite under a microstructural perspective

M.V. Villar, R. Gómez-Espina, R. Campos, L. Gutiérrez-Nebot & I. Barrios

*CIEMAT—Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Madrid, Spain*

**ABSTRACT:** The water retention capacity of two bentonites (FEBEX and MX-80) compacted at various dry densities was determined by stabilizing their water content under different suctions. After equilibrium the microstructure of the samples was explored by X-ray diffraction and mercury intrusion porosimetry. The equilibrium water contents depended on the suction level and, for the lowest suctions, on the dry density. The retention capacity of the FEBEX bentonite was higher than that of MX-80. The basal spacings of the bentonites increased with water content, although not lineally, and for particular ranges of suction the basal spacing remained constant while the water content increased, indicating that for certain levels of hydration part of the water was adsorbed in the pore network and not in the interlayer. Overall, the microstructure of the MX-80 seemed to be more homogeneous; in particular, the FEBEX bentonite showed a clear predominance of micropores. For both bentonites the macropore size was the less represented, and its percentage and size mode decreased with dry density.

### 1 INTRODUCTION

The study of the water retention characteristics of bentonite, a highly expansive clay, has become relevant in the last years due to the use of these materials as engineered barriers in waste repositories. In particular, deep geological repository concepts for nuclear waste disposal usually include a bentonite barrier around the waste containers. The bentonite is used with its hygroscopic water content, what means that initially the barrier is unsaturated. It will interact with the groundwater and eventually become saturated. The understanding of the hydration mechanism of compacted bentonite is key to assess the performance of engineered barriers and this work is a contribution to this understanding from a microstructural point of view.

Bentonites are mainly composed of clay minerals of the smectite type, which are made up of structural units known as laminae or layers that are piled one on top of the other, forming primary particles. The positions between these units are usually occupied by exchange cations and water may enter between them, causing the crystalline network to expand in the direction of *c*-axis. For this reason, this dimension of smectite—the basal spacing—is not fixed, but varies depending on the size of the molecule located between the units and on its hydration state. This is part of the inter-laminar or interlayer porosity, and is usually characterized by X-Ray Diffraction (XRD). Overall, the pores of size smaller than 2 nm are known as micropores. Higher pore sizes correspond to the macroporosity or mesoporosity, depending on

whether the diameter is above or below 50 nm. This kind of porosity can be explored by Mercury Intrusion Porosimetry (MIP).

Both techniques, XRD and MIP, were applied in bentonite samples that had been previously stabilized under different suctions to determine points of the water retention curve. The materials used are two bentonites selected as reference materials to construct the engineered barrier in radioactive waste repositories, the FEBEX and the MX-80 bentonites.

### 2 MATERIALS AND METHODS

#### 2.1 Materials

The FEBEX bentonite was extracted from the Cortijo de Archidona deposit (Almería, Spain) and the processing at the factory consisted of disaggregation and gently grinding, drying at 60°C and sieving by 5 mm, which is the maximum grain size (ENRESA 2006). The montmorillonite content of the FEBEX bentonite is above 90 wt.%. Besides, the bentonite contains variable quantities of quartz, plagioclase, K-feldspar, calcite and opal-CT (cristobalite-trydimite). The cation exchange capacity was  $102 \pm 4$  meq/100 g, the main exchangeable cations being calcium ( $35 \pm 2$  meq/100 g), magnesium ( $31 \pm 3$  meq/100 g) and sodium ( $27 \pm 1$  meq/100 g). The density of the solid particles is  $2.70 \pm 0.04$  Mg/m<sup>3</sup>, and the hygroscopic water content  $13.7 \pm 1.3\%$ .

The MX-80 is a commercial bentonite extracted from Wyoming (USA) and supplied with a



## 6 DISCUSIÓN

Existen diversos trabajos realizados posteriormente a las publicaciones recopiladas en esta tesis que abordan el estudio de la barrera de bentonita en términos similares a los aquí presentados. Estos trabajos engloban estudios del comportamiento de la bentonita a partir de distintos tipos de ensayos, desde los realizados a gran escala *in situ* (Villar 2017; Villar *et al.* 2016b, 2018a y 2018b; Fernández *et al.*, 2018; Kumpulainen *et al.*, 2016; Kristensson y Börgesson, 2015; etc.), así como los llevados a cabo mediante ensayos termo-hidráulicos a escala intermedia (Villar *et al.*, 2016a), y los realizados a pequeña escala y en otro tipo de análisis de caracterización mineralógica, química, física y mecánica de la bentonita (Filipská *et al.*, 2017; Järvinen *et al.*, 2016; Kaufhold *et al.*, 2016; etc.).

En este capítulo se pretende contrastar y discutir los resultados y conclusiones aportadas en las publicaciones incluidas en esta tesis, principalmente en comparación con algunas de las publicaciones más recientes realizadas, las cuales han aportado nueva información y reafirmado algunos de los conocimientos concernientes al mismo campo de estudio.



## 6.1 Efecto del tratamiento termo-hidráulico en la humedad, densidad seca y temperatura de la bentonita

### 6.1.1 Gradientes de humedad, densidad seca y grado de saturación

El efecto termo-hidráulico característico forzado por las condiciones propias de un AGP producirá sobre la barrera de bentonita compactada en las etapas iniciales del proceso un aumento y redistribución de la humedad de la misma, generándose así a lo largo de las direcciones perpendiculares al eje del contenedor un gradiente de humedad que evolucionará con el tiempo. Debido al carácter expansivo de la bentonita, esto a su vez conlleva cambios en los valores de densidad seca del material compactado, causando igualmente la aparición de un gradiente de densidad seca. Este fenómeno ha sido observado en las columnas de bentonita MX-80 compactada correspondientes a los ensayos de laboratorio TBT aquí expuestos. Lo mismo ocurrió con los ensayos in situ en los que se utilizaron barreras de bentonita, como el de Grimsel en un macizo rocoso granítico con bentonita FEBEX (por ejemplo, Villar *et al.* 2005, 2018a; 2018b) o los distintos ensayos realizados en Äspö en roca cristalina de grano fino, en los cuales el material empleado en la barrera de bentonita fue principalmente la bentonita MX-80, aunque en los ensayos ABM (Alternative Buffer Material) (descrito en el apartado 2.5.2) también se emplearon otros materiales, entre ellos la bentonita FEBEX (Kumpulainen *et al.*, 2016; Kristensson y Börgesson, 2015; etc.). Otro trabajo reciente, basado en este caso en ensayos de laboratorio a escala intermedia similares a los aquí presentados, reporta este efecto característico del tratamiento termo-hidráulico en la humedad y densidad seca. Este estudio, realizado por Villar *et al.* (2016a), se llevó a cabo en columnas de bentonita FEBEX compactada de 40 cm de longitud. No se han encontrado referencias de trabajos de este tipo de ensayos termo-hidráulicos con arcillas MX-80 u otros materiales. Los trabajos previos, como los de Cuevas *et al.* (1997) o Villar *et al.* (1996, 2005a y 2005b), realizados también con bentonita FEBEX, exhiben el mismo comportamiento mencionado. Cabe señalar también que todos los ensayos recogidos en estas publicaciones se llevaron a cabo con temperaturas máximas de 100 °C, inferiores a los 140 °C empleados en los ensayos TBT (4.2.1).

El tratamiento termo-hidráulico en los ensayos TBT se inició con una etapa de calentamiento previa a la hidratación, fruto de esto hubo una reordenación del agua a lo largo de la columna de bentonita MX-80, con los consiguientes cambios en la densidad seca asociados. La estabilización de la humedad asociada al calentamiento (seguida mediante sensores de humedad relativa instalados en la bentonita) fue un proceso relativamente lento debido a la

baja permeabilidad de la bentonita a la fase vapor a causa de su elevado grado de saturación (67 y 75 % promedio). Estabilizada esta etapa se determinó la presencia de un gradiente de humedad decreciente desde la zona de hidratación a la zona de calentamiento y, asociado a esto, se deduce un gradiente de densidad seca inverso respecto al de humedad, puesto que una de las particularidades de la bentonita es su capacidad de cambiar de volumen como respuesta a los cambios de humedad. Posteriormente se dio inicio a la etapa de hidratación, con lo que los gradientes de humedad y densidad seca alcanzados tras el calentamiento se fueron modificando a lo largo del tiempo, con un incremento paulatino de la humedad junto con la disminución de la densidad seca en las zonas más húmedas. Al finalizar los ensayos TBT (500 y 1500 días de duración aproximadamente), tras desmontarlos y realizar las determinaciones pertinentes en las distintas secciones de las columnas, se confirmó que éstas presentaban el mismo perfil antes indicado, con un marcado gradiente de humedad aumentando hacia la zona de hidratación y un gradiente de densidad seca que mostraba un incremento hacia el calentador. En este punto ambas columnas adquirieron un alto valor promedio de su grado de saturación, mayor en la columna correspondiente al ensayo de más larga duración. Sin embargo, como se puede ver en la Figura 43, las secciones próximas al calentador estaban muy lejos aún de la saturación en ambas columnas, presentando valores incluso más bajos a los iniciales. Si atendemos a las observaciones realizadas por Derjaguin *et al.* (1986), indicando que la densidad del agua contenida en los poros menores de 50 Å es un 2 % más alta que la del agua libre, o a los resultados obtenidos por Villar y Lloret (2004) en bentonita FEBEX, que muestran que los valores promedio de densidad del agua dependen de la densidad seca de la muestra y de su humedad, alcanzando valores superiores a  $1,2 \text{ g/cm}^3$  para densidades secas de la bentonita de  $1,8 \text{ g/cm}^3$ , cabe esperar que incluso en las secciones de la columna aparentemente saturadas se alcancen mayores porcentajes de humedad o bien que aumenten sus valores de densidad seca por efecto de la hidratación y expansión de las secciones próximas al calentador, dando como resultado grados de saturación finales superiores al 100 % (si se calculan considerando para el agua una densidad de  $1 \text{ g/cm}^3$ ) en estas secciones y finalmente en toda la columna.

A medida que aumentó el tiempo de hidratación, el proceso de saturación se vio ralentizado como se puede observar en la Figura 44. Esto fue debido, por un lado, a la reducción de la permeabilidad al vapor con el incremento de la saturación en las zonas próximas a la hidratación, haciendo más difícil su migración desde la zona del calentador hacia las zonas más frías de la columna, con lo que queda parcialmente retenido en los poros de la bentonita en dichas secciones adyacentes al calentador, dificultando a su vez el acceso del agua a éstas. Por

otro lado, las modificaciones microestructurales asociadas a los cambios de humedad y densidad seca, y particularmente los cambios en la permeabilidad intrínseca, influyen también en la ralentización del proceso de saturación como se discutirá más adelante. Esta ralentización en la saturación observada junto con el mencionado efecto sobre la densidad del agua parecen apuntar a que aún estaba muy lejos de alcanzarse la saturación total en estos ensayos. A partir de modelizaciones computacionales se estimó que la saturación completa de una barrera de bentonita de un mínimo de 20 cm de espesor y  $1,7 \text{ g/cm}^3$  de densidad seca en un AGP será de unos 50 años cuando el enclave del mismo se realiza en rocas cristalinas con abundancia de agua y 5.000 años cuando el AGP se desarrolla en rocas sedimentarias más secas (King *et al.*, 2017). Un ejemplo próximo a las condiciones reales de un AGP corresponde al ensayo in situ FEBEX (descrito en el apartado 2.5.1), en Grimsel, donde la barrera de bentonita compactada, inicialmente con una humedad del 14 % y  $1,60 \text{ g/cm}^3$  de densidad seca, alcanzó una saturación muy elevada (próxima a saturación total en zonas frías) tras 18 años de duración del experimento. Aproximadamente todo su volumen se saturó, excepto los bloques ubicados en contacto con el calentador, donde el grado de saturación alcanzado fue de alrededor del 85–92 % (Villar *et al.*, 2016b). Tras el análisis de la bentonita de este ensayo in situ, Villar *et al.* (2018a) señalaron que los gradientes de densidad seca y humedad observados en la barrera tienen una repercusión en sus propiedades hidromecánicas, ya que la mayoría de ellas dependen en gran medida tanto de la densidad seca como de la humedad de la bentonita.

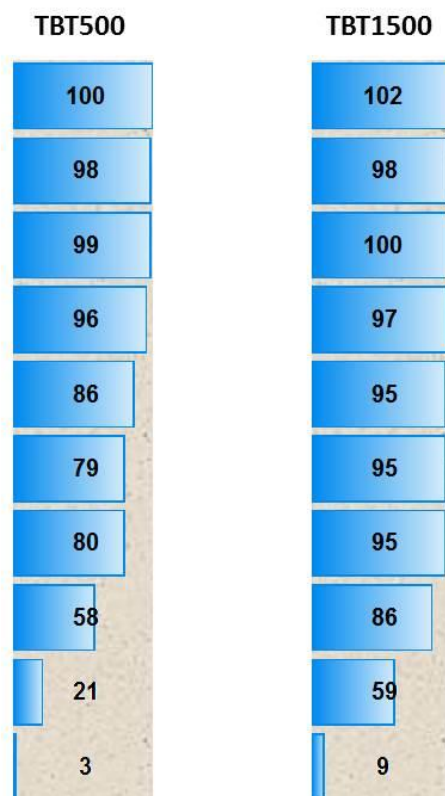


Figura 43.- Grado de saturación (%) de las columnas TBT al finalizar el ensayo, correspondiendo la parte superior a la zona de hidratación y la inferior al calentador. Valores calculados a partir de la humedad, densidad seca y peso específico de cada sección considerando una densidad de agua de  $1 \text{ g/cm}^3$  (Gómez-Espina y Villar, 2010 y 2013)

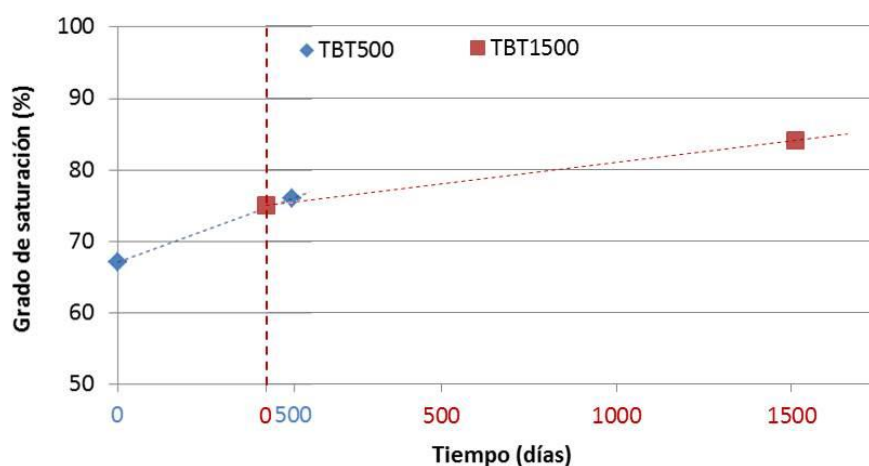


Figura 44.- Evolución del grado de saturación en los ensayos TBT

### 6.1.2 Gradiente térmico

La conductividad térmica de la bentonita es una propiedad muy importante debido a la necesidad de disipación del calor generado por el residuo radiactivo por parte de la barrera de ingeniería. Incluso, muchas investigaciones de materiales para este fin se realizan en base a la

adición a la bentonita de materiales con una mayor conductividad térmica para mejorar este parámetro en la barrera, aunque esta adición suele ir en detrimento de otras propiedades importantes, como la capacidad de hinchamiento. Kaufhold y Dohrmann (2016) sugieren que para la selección de una bentonita altamente conductora térmicamente es deseable que ésta presente un gran contenido de cuarzo. Entre otros trabajos recientes que investigan la conductividad térmica de diversas bentonitas encontramos los de Lee *et al.* (2016); Abootalebi y Siemens (2017); Yoon *et al.* (2018); etc., todos ellos mostrando similares resultados.

En los ensayos TBT, la bentonita MX-80 compactada con las condiciones de densidad seca y humedad inicial mostró una alta conductividad térmica, determinada en base a la rápida estabilización del gradiente térmico en el interior de la columna tras el inicio del calentamiento. El proceso de hidratación posterior prácticamente no afectó a dicho gradiente establecido previamente, como se puede inferir debido a las ligeras diferencias observadas entre las dos curvas de temperatura de las columnas a los 500 y 1500 días de duración del ensayo (Figura 45). Según afirman Garitte *et al.* (2017), el cambio en la saturación de la bentonita debido al secado generado por el incremento de la temperatura puede afectar significativamente al gradiente térmico de la barrera de arcilla a causa de los cambios en la conductividad térmica. Según esto lo mismo debe ocurrir con el cambio en la saturación de la bentonita debido a su hidratación. Lee *et al.* (2016) analizaron la conductividad térmica de una bentonita coreana de tipo cálcica. Sus resultados, que establecen como equiparables a estudios previos realizados en otras bentonitas, como la MX-80 y la FEBEX, mostraron que la conductividad térmica estaba significativamente influenciada por la humedad y la densidad seca de la bentonita compactada. Un aumento en la humedad causó un incremento en la conductividad térmica de la bentonita, debido a la mayor conductividad térmica que presenta el agua respecto a la del aire presente en los poros de la bentonita. Igualmente, el aumento en la densidad seca causó un incremento en la conductividad térmica de la bentonita. Esto se atribuyó a que a medida que aumenta la densidad seca de la bentonita compactada, el contacto entre las partículas de ésta es mayor, lo que produce una mejor conducción del calor. Por otro lado, variaciones de la temperatura aplicadas en la bentonita en un rango entre 20 y 80 °C no modificaron significativamente los valores de la conductividad del material. Los valores de conductividad de la bentonita estudiada por Lee *et al.* (2016) para rangos de densidad seca y humedad entre 1,5 a 1,8 g/cm<sup>3</sup> y 0 a 17 % respectivamente oscilaron entre 0,30 W/m·K hasta 1,51 W/m·K. Tomando como referencia estos datos, en las condiciones de densidad seca y humedad que presentan las columnas de bentonita de los ensayos TBT, la conductividad térmica de la bentonita compactada es bastante mayor que la del agua (0,58



W/m·K). Como se puede observar a partir de la curva del gradiente térmico de los ensayos TBT (Figura 45), la conductividad térmica en el extremo del calentador es más baja, lo que viene marcado por una mayor pendiente de la curva de temperatura. Esto es debido a la pérdida de humedad en esta zona, si bien debería verse compensada muy ligeramente a causa del aumento de la densidad seca en esa misma región. Desde el extremo de la hidratación, abarcando tres cuartas partes de la columna, el fenómeno es el opuesto, la alta humedad que presenta la bentonita hace aumentar notablemente la conductividad térmica al disminuir la presencia de gas de los poros, mientras que la reducción de la densidad seca en ese sector compensaría muy ligeramente ese aumento. Esta variación en la conductividad se ve reflejado por el brusco cambio en la pendiente de la curva de temperatura de ambas columnas (Figura 45). Sin embargo, no hay que descartar el efecto que pueda tener en el gradiente la pérdida de calor ligada por las paredes de la celda y la propia geometría de los bloques de bentonita. Comparando ambos ensayos, el de mayor duración presenta una ligera reducción del gradiente térmico en la zona del calentador, lo cual se justifica por una mayor conductividad térmica debida al mayor porcentaje de humedad que presenta esta columna. Hay que tener en cuenta también el posible transporte de calor en forma convectiva a través del movimiento del agua desde el calentador hacia la zona de hidratación ya sea de forma líquida o gaseosa, el cual pudo tener mayor importancia en las primeras etapas del tratamiento termo-hidráulico en las columnas debido al menor grado de saturación inicial, contribuyendo así a la rápida estabilización del gradiente térmico observada en las columnas al inicio de los ensayos. Sin embargo, el movimiento de calor por conducción es el principal mecanismo de transporte de este tanto en las etapas iniciales, en vista de que la humedad relativa tardó más en estabilizarse que la temperatura, como durante el resto del proceso termo-hidráulico.

En ensayos in situ, como el FEBEX, también se observó el mismo patrón y fenómenos asociados. Los valores de la conductividad térmica de los bloques de bentonita medida al finalizar el ensayo mostraron un aumento con la humedad y con la densidad seca del material. Además, se determinó que tras el ensayo mantuvieron los mismos valores que la bentonita de referencia (Villar, 2017). Cabría por tanto esperar que, una vez saturada la barrera de bentonita, la conductividad térmica de ésta se estabilice e incluso fuese mayor en la parte interna de la misma, debido a que en esta zona la bentonita presenta una mayor densidad seca mientras que el grado de saturación sería similar en toda la columna. Esto al menos hasta que se equilibren los valores de densidad seca en toda la barrera, lo cual es un aspecto del comportamiento mecánico de la bentonita todavía por confirmar. En el trabajo de Villar (2017) se puede observar que los valores de conductividad térmica determinados para toda la barrera

son similares. Recordemos que en este ensayo in situ prácticamente se había alcanzado la saturación en toda la bentonita, salvo en las zonas más próximas al calentador, aunque igualmente presentaban un alto grado de saturación.

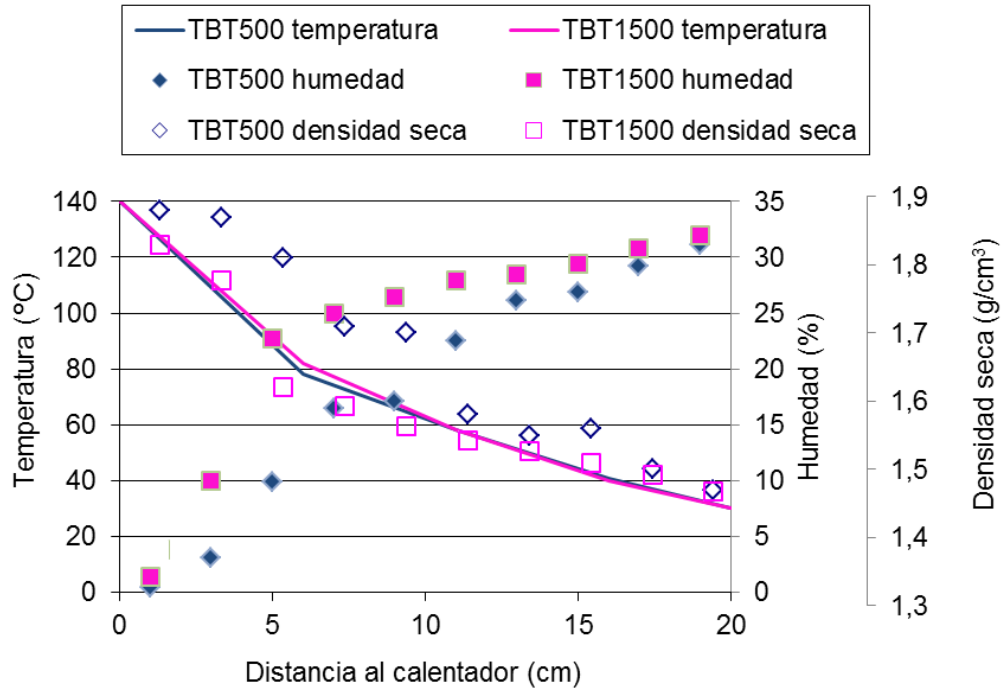


Figura 45.- Gradientes térmicos y de humedad de los ensayos TBT

## 6.2 Microestructura

Las variaciones de humedad a las que se puede ver sometida una bentonita compactada causarán una alteración en la microestructura de ésta, lo que a su vez llevará asociado cambios en la densidad seca de la misma como se ha visto. Esto hace importante conocer los distintos niveles de porosidad que presentan estas arcillas compactadas y valorar los mecanismos por los cuales el agua accede o sale de esos niveles de poros. En general, se asume que los poros de tamaños más pequeños son los primeros en llenarse con agua, finalizando con los macroporos más grandes cuando se alcanza la saturación y a la inversa cuando el proceso es de deshidratación. Sin embargo, esto es probablemente más exacto cuando el mecanismo de transferencia de agua sea en forma vapor, que en el caso de que sea por entrada/salida de líquidos. A medida que los cambios de humedad tienen lugar, la microestructura se va equilibrando con estos. El tiempo que requiere este equilibrio también es un factor a tener en cuenta.

### 6.2.1 Espaciado basal

Como se indicó en uno de los apartados del capítulo metodología (4.3.4.1), los análisis del espaciado basal que se recogen en esta tesis se llevaron a cabo en muestras que habían sido sometidas previamente a diferentes ensayos. Algunas de ellas procedentes de ensayos termohidráulicos de larga duración realizados en celdas de tamaño intermedio y otros en ensayos de corta duración, como los de saturación a volumen constante, curva de retención, presión de hinchamiento, etc.

Los distintos valores de espaciado basal que puede presentar la esmectita se relacionan con el número de capas de agua que aparecen acumuladas en la interlámina de la misma. Estos varían según el catión que predomine en dicha interlámina, siendo mayores cuando el catión es monovalente que si se trata de cationes divalentes. El valor de estos espaciados basales está en torno a los 9,6 Å si la esmectita está colapsada y no presenta capas de agua en la interlámina, en el rango de 11,8-12,7 Å cuando existe una capa de agua, entre 14,5-15,7 Å para dos capas, entre 18,4-19,0 Å para tres capas de agua, y pueden aparecer incluso 4 capas de agua. Lógicamente, estos valores varían con la humedad que presenta la bentonita. La entrada de distintos niveles de agua en la interlámina es importante también porque esto condiciona el número de unidades TOT apiladas por cristalito, reduciéndose su valor cuando aumenta el número de capas de agua al reducirse las fuerzas de atracción de la superficie de las láminas. Según Delage (2018), en bentonitas MX-80 compactadas en condiciones de hinchamiento libre, el número de unidades apiladas por cristalito va disminuyendo cuanto mayor es el

número de capas de agua en la interlámina, pasando de 350 unidades con 1 capa de agua a 200 unidades con 2 capas de agua y alrededor de 10 unidades cuando hay 3 capas de agua. Por lo tanto, el proceso de hinchamiento de la esmectita puede llevar asociado eventos de exfoliación, al menos cuando este se produce en condiciones de hinchamiento libre.

En los resultados expuestos en los artículos Villar *et al.* (2012a y 2014) correspondientes a esta tesis (contribuciones 4 y 5) se mostró que la bentonita MX-80, en determinados rangos de humedad, evidenció cambios escalonados en el valor del espaciado basal, asociados al paso de 1 a 2 capas de agua y de 2 a 3 capas. Para la bentonita FEBEX ocurrió algo similar en rangos de humedad entre 15 y 30 %, para los que los espaciados se mantuvieron en valores alrededor de los 15 Å. Este efecto del incremento de la humedad sin variación del espaciado basal podría explicarse por la acomodación preferente del agua adsorbida en la red de poros de mayor tamaño, en lugar de entrar directamente en la interlámina hasta alcanzar un determinado grado de humedad, momento en el cual pasarían de una forma más inmediata a ocupar la porosidad interlaminar.

El aumento de los espaciados interlaminares observados en las muestras analizadas se correlacionó con la humedad de las mismas, incrementándose con el valor de ésta. Los resultados para la bentonita FEBEX obtenidos en ensayos termo-hidráulicos a escala intermedia por Villar *et al.* (2016a) y en el ensayo *in situ* de Grimsel por Villar (2017), muestran valores similares y la misma tendencia que la observada en el ensayo CG3 y en el resto de muestras FEBEX analizadas e incluidas en esta tesis. Todos estos resultados en conjunto se recogen en la Figura 46. Comparando los valores de los espaciados basales de la bentonita FEBEX en estos ensayos de larga duración con los del resto de ensayos de corta duración realizados también con muestras FEBEX, se puede observar que para el rango de humedad por debajo del 20 %, para un mismo valor de ésta los espaciados basales de dichas muestras resultaron ser ligeramente más bajos que los correspondientes a los ensayos de larga duración. La explicación de esto puede relacionarse con una redistribución del agua en los distintos tipos de poros a lo largo del tiempo, ya que los ensayos cortos tuvieron un periodo de estabilización de apenas unas decenas de días en comparación con los años de duración de los ensayos en las celdas termo-hidráulicas TBT y del ensayo *in situ*. Esta redistribución del agua en la microestructura ya fue evidenciada en una de las publicaciones recogidas en esta tesis (Villar *et al.*, 2012a. Contribución 4), donde se observó, específicamente para las muestras de menor densidad seca que, para una humedad dada, el espaciado basal aumentaba con el tiempo de estabilización. Puesto que esto no generó ninguna variación en la presión de hinchamiento registrada, se atribuyó el fenómeno a la mencionada redistribución del agua en

los distintos niveles de porosidad de la bentonita. Por el contrario, para humedades por encima del 25 %, hay una mayor dispersión de los resultados, la cual podría estar asociada con las diferencias de densidad seca, al igual que ocurre con la succión en altos grados de saturación como se discutirá más adelante (6.5).

Además, el desarrollo completo de las 3 capas de agua ocurrió en todas las muestras completamente saturadas a volumen constante. Sin embargo, en los mencionados ensayos de larga duración, las muestras de las secciones con grados de saturación en torno al 100 %, en su mayoría presentaron espaciados basales correspondientes a un acomodamiento de 2 capas de agua en transición a 3 capas y sólo algunas muestras llegaron a presentar 3 capas de agua (Figura 46). A pesar de la larga duración de estos ensayos, la diferencia puede venir determinada por el tipo de confinamiento y el volumen de agua necesario. En los ensayos de laboratorio a escala pequeña, además del pequeño tamaño de las muestras de bentonita, estas están confinadas en celdas de acero y prácticamente no tienen margen para modificar su volumen y por lo tanto su densidad seca en el corto periodo de saturación. Esto permite que la microestructura se modifique y estabilice rápidamente. Por el contrario, en los ensayos en celdas a escala intermedia y grande, la morfología de los mismos permite la formación de gradientes de densidad seca que van cambiando a medida que transcurre el proceso, por lo que las muestras más húmedas son también las de menor densidad seca. Además, en ninguno de los ensayos mencionados se ha alcanzado una saturación completa en toda la barrera.



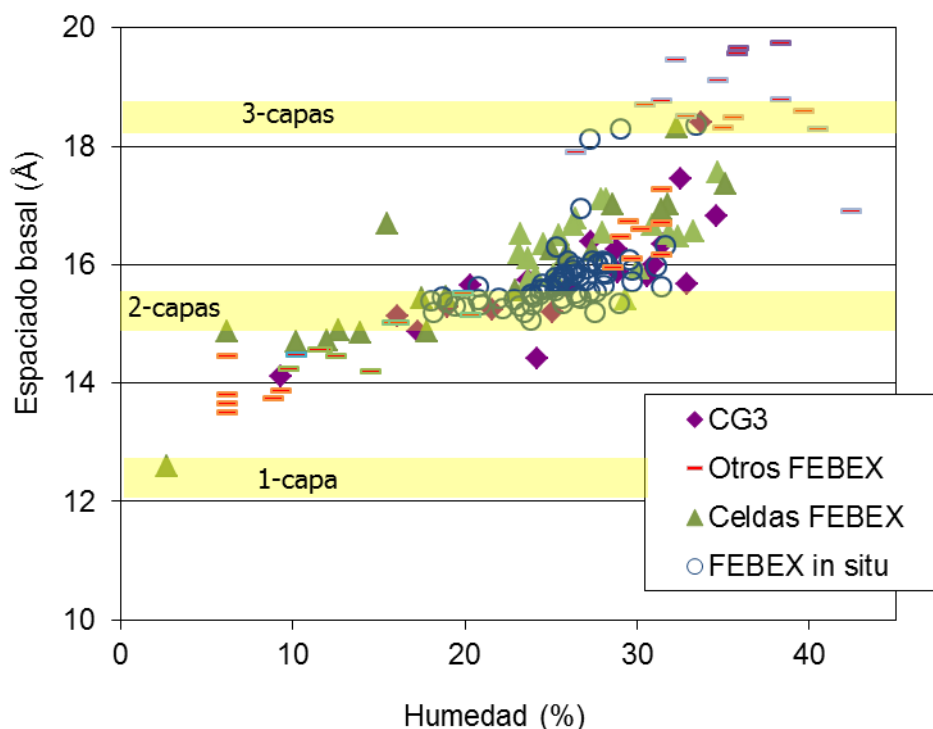


Figura 46.- Variaciones del espaciado basal con la humedad en la bentonita FEBEX (Celdas FEBEX: Villar *et al.* (2016a); FEBEX in situ: Villar (2017))

En las muestras analizadas se determinó que, aquellas que presentaba una humedad elevada, la transición hacia las 3 capas de agua en la interlámina se reflejó en los difractogramas por un aumento en la anchura del pico (001) o bien por la aparición de un pico doble. Lo mismo fue observado por Matusiewicz *et al.* (2016) que analizaron el espaciado basal de muestras saturadas de bentonita MX-80, las cuales fueron compactadas a distintas densidades mediante diferentes metodologías. Estos autores determinaron la división del pico (001) en las muestras de mayor densidad (en torno a  $1,50 \text{ g/cm}^3$ ), atribuyendo esto igualmente a la transición entre 2 y 3 capas de agua en el espaciado interlaminar. Además, señalan también que los valores del espaciado basal aumentaron cuanto menor era la densidad seca de la bentonita, en este caso sin considerar la humedad. Esto puede estar relacionado con una mayor disponibilidad de espacio para que la interlámina de la esmectita se expanda al existir un mayor índice de poros en la bentonita compactada, además de la menor presión de hinchamiento que conlleva una menor densidad seca. Sin embargo, en los resultados aquí expuestos se determinó que, para un mismo valor de humedad, las muestras con mayor densidad seca tendieron a presentar mayores espaciados basales. Considerando la misma humedad, en muestras con una alta densidad seca el agua estaría principalmente en la interlámina debido a la menor proporción de macroporos, mientras que, en muestras con densidad seca más baja el agua podría estar presente en mayor medida en la red de poros debido a su mayor disponibilidad

comparativamente. Esto podría contradecir la asunción de que el llenado de los poros va desde los de menor tamaño a los más grandes, aunque, los presentes datos no descartan que la primera capa de agua adsorbida en la interlámina sí se llene por completo antes que el resto de los poros de mayor tamaño, y posteriormente se vaya produciendo la transferencia a través de éstos.

El efecto de la expansión que experimentan las esmectitas con el incremento del valor del espaciado por la entrada de sucesivas capas de agua podría estar relacionado en cierta medida a la pérdida de conductividad térmica que se asocia a la disminución de la densidad seca, ya que dicha entrada de capas de agua reduciría el contacto entre los sólidos, los cuales presentan una mayor conductividad que el agua. En cualquier caso, este factor no sería el más condicionante, además de verse eclipsado por el efecto positivo que tiene el incremento de la humedad en la conductividad térmica de la bentonita.

### 6.2.2 Porosidad

Las muestras de bentonita compactada fueron analizadas mediante porosimetría por intrusión de mercurio. Mediante esta técnica analítica, una pequeña parte de la mesoporosidad y todo el rango de los microporos no se pueden medir. Considerando el índice de poros correspondiente a la bentonita compactada para cada densidad seca, se asumió que el resto de la porosidad que no se puede medir con esta metodología correspondía a los microporos. De esta forma se observó que el porcentaje de macroporos era el menos representado respecto a la porosidad total, siendo los microporos los más abundantes claramente en la FEBEX y en porcentajes similares con los mesoporos en la MX-80. Cabe señalar que, de cara a los modelos de comportamiento THM es útil considerar conjuntamente la meso y la microporosidad, puesto que estos modelos generalmente sólo consideran dos niveles de porosidad, si bien en este trabajo se analizan los tres niveles.

Los porcentajes de porosidad para las muestras de bentonita FEBEX compactadas a diferentes densidades secas se recogen en la Tabla 13. En esta tabla también se indican los porcentajes de los distintos tipos de poros en relación a la succión aplicada. Estos porcentajes presentan muy pocas variaciones, dando muestra de la poca influencia en los rangos analizados de los valores de densidad seca y de la succión aplicada y por lo tanto de la humedad. A partir de estos datos se calculan los porcentajes de cada tipo de porosidad que presenta la bentonita FEBEX con las citadas densidades secas y humedades respecto al volumen total de la bentonita compactada (Figura 47). Como se observa en la Figura 47, en valores absolutos, la bentonita con mayor densidad seca tiene menor porcentaje de macro-, meso y microporosidad, sin

embargo, esta posee una mayor cantidad de partículas de esmectita, por lo que potencialmente tendrá una mayor capacidad de desarrollar sus microporos. Considerando que la hidratación y el consiguiente hinchamiento de las partículas de esmectita tenga lugar en condiciones de confinamiento, ese mayor potencial desarrollo de la microporosidad se transformará en una mayor presión de hinchamiento y reducción del tamaño de los poros mayores.

Tabla 13.- Valores de porosidad para las distintas muestras en ensayos de curva de retención (Villar *et al.*, 2014. Contribución 5).

Bentonita	Succión (MPa)	$\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	micro (%)	meso (%)	macro (%)
FEBEX	43	1,28	52,6	50	31	19
	4	1,28	52,6	49	31	20
	43	1,48	45,2	50	33	17
	4	1,48	45,2	49	32	19
MX-80	43	1,40	50,4	37	37	26
	4	1,50	46,8	40	40	20
	4	1,55	45,0	49	39	12
	43	1,56	44,7	43	32	25

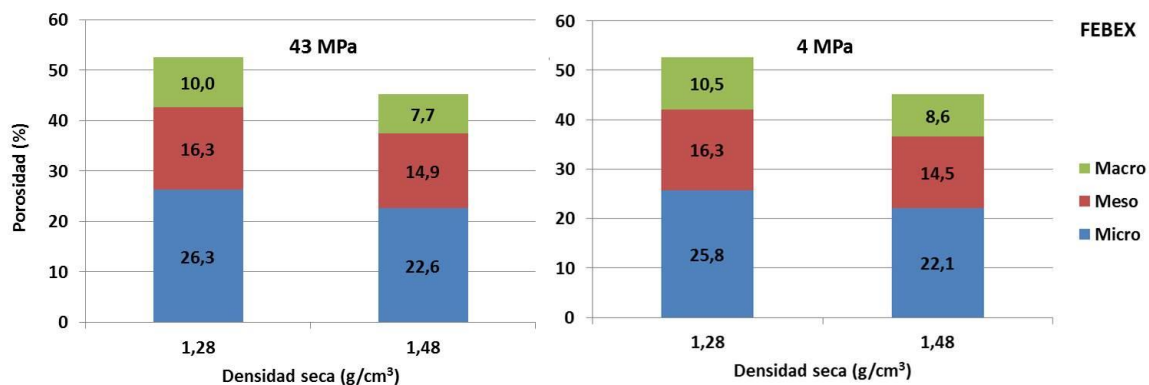


Figura 47.- Porcentajes de los distintos tipos de poros en la bentonita FEBEX para diferentes valores de succión y densidad seca

El mismo análisis se realiza para la bentonita MX-80 a partir de los datos presentados en Villar *et al.* (2014) (contribución 5). La porosidad total de las muestras compactadas a distintas densidades secas se adjunta en la Tabla 13, así como los porcentajes de poros en relación con las distintas succiones aplicadas. A partir de la Figura 48 se puede observar que, para un mismo valor de densidad seca (1,55-1,56 g/cm³), el valor de la succión influye notablemente en los porcentajes relativos de poros. Para las muestras compactadas a estas densidades, tanto los microporos como los mesoporos se incrementan con valores de succión bajos, es decir, con mayor contenido en agua, mientras que los macroporos disminuyen a menos de la

mitad. Se puede deducir por tanto que el hinchamiento de las partículas de esmectita amplía la microporosidad y colapsa parte de la macroporosidad. La variación de los porcentajes de poros con la densidad seca para un mismo valor de succión también se representa para la MX-80 en la Figura 48. Tanto para succiones de 43 MPa como de 4 MPa, el incremento de la densidad seca causa una disminución tanto de la mesoporosidad como de la macroporosidad, mientras que la microporosidad aumenta, más notablemente en el caso del menor valor de succión. Esto podría estar relacionado con la observación realizada respecto a los espaciados basales, en la cual se decía que para un mismo valor de humedad las muestras con mayor densidad seca tendieron a presentar valores mayores de espaciado. La causa de esto, además de por un mayor contenido de partículas de esmectita en las bentonitas compactadas a mayor densidad, podría deberse a una reordenación del agua, favoreciendo su localización en la interlámina y la expansión de ésta al existir un menor porcentaje de macroporos donde dicha agua se pueda ubicar, lo cuál sería más marcado con mayores contenidos de agua (menor succión).

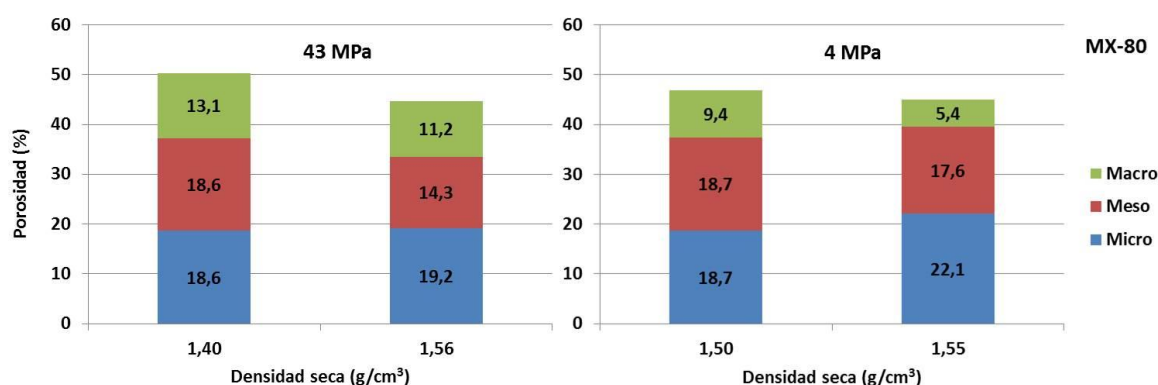


Figura 48.- Porcentajes de los distintos tipos de poros en la bentonita MX-80 para diferentes valores de succión y densidad seca

Como se ha visto, en la bentonita FEBEX dentro del rango de succiones entre 4 y 43 MPa apenas varían los porcentajes de poros para una misma densidad seca (tanto para 1,28 como para 1,48 g/cm³) (Figura 47), mientras que en la MX-80, para una densidad seca de 1,55-1,56 g/cm³ sí varían marcadamente en ese mismo rango de succiones (Figura 48). Para un mismo valor de succión el incremento de la densidad seca reduce todos los rangos de poros en la FEBEX, incluso los microporos, mientras que en la bentonita MX-80 el porcentaje de microporos aumenta con la densidad seca a la vez que se reducen los otros rangos de porosidad. Estas diferencias observadas en los porcentajes de poros entre las bentonitas FEBEX y MX-80 podrían explicarse por los rangos de densidad seca aquí analizados, que son menores en el caso de la FEBEX, pudiendo darse el caso de que en ese rango de densidades

secas y para las humedades empleadas, la presión de hinchamiento no logre vencer al rozamiento entre los agregados y cerrar parcialmente la macroporosidad. Además, cabe recordar que la presión de hinchamiento de esta bentonita es menor que la de la MX-80. En consecuencia, cabría esperar que una bentonita FEBEX con mayor densidad seca desarrolle menos su espaciado interlaminar, al menos en los rangos de densidad seca y de succiones aquí analizados.

En general, todas las muestras analizadas en este trabajo, tanto las de bentonita MX-80 como las de FEBEX, mostraron una característica porosidad bimodal correspondiente al rango de los macroporos y al de los mesoporos. Además, se determinó que el efecto de la compactación de estas arcillas afectó básicamente de forma exclusiva a la macroporosidad, viéndose reducida en tamaño y en porcentaje a medida que se incrementó la densidad seca, mientras que el tamaño de los mesoporos no se vio afectado con la compactación. De esto se puede inferir que los cambios en los macroporos durante la compactación de la bentonita son los que condicionan la densidad seca de ésta. Los resultados de porosimetría en muestras de bentonita MX-80 mezclada con arena (70/30) obtenidos por Cui (2017) muestran también una porosidad bimodal, formada por mesoporos, la cual indican que es independiente de la densidad seca, y por macroporos, que sí dependen de la densidad seca de la muestra. Esto resultó consistente con la observación de Delage y Graham (1995), que señalan que la compactación solo afecta a los poros inter-agregados más grandes (macroporos), mientras que los poros intra-agregados (mesoporos) no se ven afectados. Este es un efecto relacionado al proceso de fabricación de las muestras compactadas y no a cambios en la densidad seca asociados a la reestructuración de la microporosidad por efecto de cambios en la humedad. En este sentido, Seiphoori *et al.* (2014) realizaron una serie de ensayos con la bentonita MX-80 sometiénola a ciclos de humectación y secado para posteriormente estudiar su microestructura. Tras estas pruebas determinaron que existía una marcada transición de la porosidad bimodal inicial a una estructura de poro único con la desaparición de la macroporosidad a causa de la saturación completa de la arcilla. A su vez, Ferrari *et al.* (2018), en mezclas de bentonita MX-80 con arena (80/20) también identifican la distribución bimodal de la porosidad y el paso a monomodal con la saturación de ésta a volumen constante. Sin embargo, señalan que cuando la saturación se lleva a cabo con agua salina ( $\text{NaCl} > 1 \text{ M}$ ) la distribución bimodal permanece debido a la reducción del hinchamiento de la esmectita. Sun *et al.* (2018) llevaron a cabo análisis de la microestructura de la bentonita checa B75 compactada a diferentes densidades secas (entre 1,27 y 1,90 g/cm<sup>3</sup>) y succiones (entre 3,3 y 290 MPa) en ciclos de secado y humectación. Finalmente concluyeron que la mesoporosidad



no dependía de la densidad seca inicial (compactación), mientras que la macroporosidad sí, al igual que en los casos aquí reportados. Por otro lado, los cambios en la succión impuesta producían deformación en los rangos más grandes de poros tanto para la meso como para la macroporosidad, sin embargo, el efecto en los macroporos era irreversible tras las etapas de humectación, generándose una reducción permanente de la macroporosidad. Por tanto, se puede concluir que el aumento observado del espaciado basal con el incremento de la humedad de las muestras está relacionado con la disminución de la macroporosidad observada en las mismas.

En un análisis de muestras de bentonita FEBEX compactada procedentes del ensayo in situ en Grimsel tras 18 años de actividad, Villar (2017) determinaron que existe una disminución del tamaño de poro promedio de la barrera de bentonita tras el tratamiento termo-hidráulico, además de una disminución de la relación de agua libre/adsorbida asociada a los cambios en la microporosidad. Este cambio viene evidenciado por una disminución en el porcentaje de macroporos con respecto a la bentonita compactada inicial, así como por el incremento del espaciado basal de la esmectita. Igualmente, en ensayos termo-hidráulicos de laboratorio de 12 años de duración con bentonita FEBEX, Villar *et al.* (2016a) observaron fenómenos similares. En ambos casos la humedad de la bentonita tras los ensayos fue mayor a la inicial, lo cual se puede correlacionar con la reducción del porcentaje de macroporos. Finalmente, estos autores concluyen que la maduración de la barrera llevó a una disminución en la disponibilidad de agua libre, ya que la mayor parte del agua quedaría retenida en la porosidad interlaminar. Esto a su vez debería ir asociado a una reducción de la conductividad hidráulica por disminución de la permeabilidad intrínseca. Cui (2017) observó que, en muestras compactadas de bentonita con arena (70/30), la conductividad hidráulica varía con el tiempo en condiciones totalmente saturadas, disminuyendo su valor con el paso del mismo. Esto es debido a la reorganización de la microestructura a lo largo del tiempo. Esta reordenación es la que se ha observado en los análisis del espaciado basal, los cuales muestran un aumento de dicho espaciado basal con el tiempo de estabilización para una misma humedad. Esto corresponde a un incremento de la microporosidad en detrimento de la macroporosidad. La reducción de la conductividad hidráulica observada por Cui también apunta a una reducción del porcentaje de macroporos con el tiempo de estabilización. Esta reducción de la permeabilidad explicaría en parte la ralentización del proceso de saturación observado en las celdas TBT con el tiempo de ensayo (Figura 44), relacionado con la disminución de la permeabilidad intrínseca por reducción del tamaño medio de poro.

La microestructura de la bentonita es un medio que está en continua evolución durante los procesos termo-hidráulicos, adaptándose a los continuos cambios principalmente debidos a la humedad y su distribución en la porosidad. Delage (2018) realizó una recopilación de resultados de varias investigaciones que estudian la microestructura de bentonitas como material de sellado en AGPs. La principal conclusión extraída de los cambios en la microestructura desde el estado inicial del material compactado y la que presenta después del hinchamiento es la impresionante capacidad de las interacciones físico-químicas entre los minerales de esmectita y las moléculas de agua para remodelar completamente dicha microestructura durante la hidratación, manteniendo mínimos retazos de la microestructura inicial.

### 6.3 Geoquímica y mineralogía

La caracterización del efecto termo-hidráulico en la geoquímica de la bentonita es de gran importancia ya que dichos cambios pueden causar alteraciones mineralógicas que modifiquen su comportamiento mecánico e hidráulico. La composición del agua de poro se equilibra con el agua de hidratación, así como con el complejo de cambio de las esmectitas y las fases minerales presentes en la bentonita en un sistema dinámico. Además, es necesario considerar el efecto de la temperatura en dicho sistema, ya que puede acelerar, ralentizar o modificar el equilibrio geoquímico de la arcilla.

#### 6.3.1 Agua de poro/Sales solubles

La composición del agua de poro en la bentonita compactada es una característica geoquímica a tener muy en cuenta por diversos motivos. En primer lugar, ya que el contenido catiónico de la interlámina de la esmectita se equilibra rápidamente cuando la bentonita está en contacto con aguas salinas, incluso en bentonitas altamente compactadas (Kaufhold y Dohrmann, 2016). Esta composición del complejo de cambio, entre otras cosas, condiciona la capacidad de hinchamiento de la bentonita. La salinidad del agua también tiene un efecto directo sobre la capacidad de hinchamiento, ya que un aumento de su concentración puede causar una reducción del hinchamiento inducida por procesos osmóticos. Además, hay que considerar la importante influencia de algunos aniones presentes en el agua de poro en la corrosión de los contenedores metálicos, como puede ser el  $\text{Cl}^-$ , el  $\text{SO}_4^{2-}$  y el  $\text{HCO}_3^-$  (King *et al.*, 2017). Otros fenómenos condicionados por la composición química del agua de poro son la precipitación de fases minerales secundarias, los procesos de illitización, la alteración de la esmectita y los fenómenos de especiación y de retención de los radionucleidos que pueden llegar a liberarse del contenedor durante el almacenamiento.

En los ensayos termo-hidráulicos realizados en laboratorio recopilados en esta tesis, los procesos que tienen lugar relacionados con el agua de poro de la bentonita no son exactamente iguales a los que ocurrirán en un AGP real, ya que el agua empleada en estos ensayos es un agua desionizada, que no introduce nuevos componentes al sistema. En un AGP la composición del agua de poro va a estar condicionada por la salinidad que presente el agua del macizo rocoso, la cual va a depender del tipo de roca en la que se encuentre alojado dicho AGP. Sin embargo, en los ensayos TBT a escala intermedia realizados con agua desionizada, sí se han podido determinar procesos equivalentes a los observados en algunos ensayos *in situ*, como son la movilización de los solutos desde las zonas de hidratación hacia las zonas

calientes, el equilibrio de los cationes de cambio con el agua de poro, procesos de disolución/precipitación de fases minerales, etc.

Es importante recalcar la diferencia existente entre la salinidad del agua de poro y las sales solubles presentes en la bentonita. Estas últimas son independientes de la humedad que presente la muestra y corresponden tanto a las sales disueltas en el agua libre de los poros como a las precipitadas. En el proceso de extracción por lavado cuando se preparan en el laboratorio los extractos acuosos serán indistinguibles, dando un valor total de la salinidad. Sin embargo, la salinidad del agua de poro hace referencia a la concentración de sales disueltas presentes en el agua libre de los poros, la cual puede estar o no en equilibrio con sales precipitadas. En este trabajo se determinaron las sales solubles presentes mediante lavado de las mismas y se diseñó una metodología para, a partir de ellas, hacer una estimación de la composición real del agua de poro mediante el software de computación geoquímica PHREEQC.

En los trabajos presentados se determinó que las sales solubles habían sufrido una movilización generalizada por advección desde la zona de hidratación, concentrándose en áreas próximas al calentador en torno a unos 5 cm del mismo. Este proceso fue más remarcado en el ensayo de mayor duración. Mientras que en el ensayo de corta duración (500 días) algunos iones como el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  así como la alcalinidad disminuyeron respecto a su valor inicial, el  $\text{K}^+$  apenas varió y el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  aumentaron, causando un incremento de la salinidad general. En el ensayo de larga duración (1500 días), todos los elementos antes mencionados se incrementaron respecto a su valor inicial menos el  $\text{K}^+$  que se mantuvo en valores similares y la alcalinidad que disminuyó, pero en menor medida que en el primer ensayo. Debido a que la hidratación se realizó con agua desionizada, las variaciones en la concentración de estas especies iónicas disueltas se justificó principalmente por procesos como el intercambio catiónico con la interlámina y fenómenos de disolución/precipitación de fases minerales poco solubles.

En ensayos in situ, como el FEBEX en Grimsel (Suiza), tras 18 años de funcionamiento se observó el mismo efecto de lixiviación de las sales solubles de las muestras de bentonita en las zonas más cercanas a la roca huésped debido al agua procedente del macizo rocoso, moviéndose hacia el interior de la barrera de arcilla mediante un transporte advectivo, haciendo que la salinidad de las muestras más cercanas al calentador fuera mucho mayor que la inicial debido a la concentración de las especies solubles en esta área. Fernández *et al.* (2018) efectuaron los análisis químicos y mineralógicos de las muestras de bentonita FEBEX de

este ensayo in situ. Los resultados para las sales solubles de la bentonita mostraron un incremento respecto a la muestra de referencia en los contenidos de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$ , mientras que el bicarbonato disminuyó. Este incremento y movilización se asoció al aporte de elementos por parte del agua subterránea y su lixiviación hacia el interior de la barrera. Por su parte, la disminución de la alcalinidad se asoció a la precipitación de carbonatos de  $\text{Ca}^{2+}$  hacia el calentador. El agua del ensayo de Grimsel era de tipo granítico, presentando una fuerza iónica en torno a los 0,001 M, siendo sus componentes principales Na-Ca-F y carbono inorgánico (Fernández *et al.*, 2018). No es, por tanto, un agua con una alta salinidad, pero sí aportará cierta cantidad de sales a la barrera de bentonita a lo largo del proceso de hidratación. En este caso, el frente salino alcanzó el contacto con el calentador según reportan estos autores. Comparando la posición del frente salino en los dos ensayos TBT con la de este ensayo in situ FEBEX, queda de manifiesto la importancia del grado de saturación para la ubicación del mismo, más próximo al calentador cuanto más saturada esté la barrera. Según King *et al.* (2017) en un AGP la tasa de saturación de la bentonita afectará al transporte de especies hacia y desde la superficie del contenedor. Mientras que las especies disueltas se transportarán más lentamente cuando ésta se encuentre subsaturada, las fases gaseosas se pueden difundir más rápidamente en estas condiciones.

En el ensayo in situ de Äspö ABM1, en contacto con el agua subterránea durante 880 días, también se encontró esta movilización de las sales hacia las zonas calientes de la barrera en los distintos materiales arcillosos empleados. Wallis *et al.* (2016) señalan que el control más fuerte sobre la química del agua de poro en este ensayo fue debido a la interacción entre el agua subterránea con la arcilla MX-80 junto con la propia composición geoquímica de la arcilla, dominada por el  $\text{Na}^+$  sobre el  $\text{Ca}^{2+}$ . Kumpulainen *et al.* (2016), a partir de los bloques de arcilla del ensayo in situ ABM2 en Äspö, realizaron análisis de sales solubles en la barrera de bentonita MX-80 de 10 cm de espesor, la cual había estado 6,5 años en equilibrio con el agua subterránea de Äspö y 5 años sometida a calentamiento. Los resultados mostraron una acumulación de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en las zonas próximas al calentador, mientras que  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  se concentraron en las partes centrales de la barrera. Por otro lado, los contenidos de silicio y hierro solubles alcanzaron valores máximos en la zona de hidratación. En los resultados presentados en esta tesis, prácticamente todos los iones muestran similares patrones de movilización, siendo el  $\text{Cl}^-$  el que mayor avance tiene en el frente salino. Cabe recalcar que el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{SO}_4^{2-}$  presentan perfiles de movilización prácticamente idénticos entre sí, por lo que la movilidad de ambos parece estar relacionada con procesos de disolución/precipitación de sulfato de sodio (thenardita). Las discrepancias con la movilización del  $\text{Cl}^-$  en el frente salino con el



ensayo in situ pueden deberse a que el principal aporte de este elemento sea desde el propio macizo rocoso. Los mayores contenidos de silicio y hierro solubles en la zona de hidratación también se han observado en este trabajo, relacionándose con los procesos de disolución coloidal de la esmectita que se discutirán más adelante (6.3.4).

Según la modelización del agua de poro realizada en este trabajo mediante PHREEQC, se determinó que la composición de la misma evolucionó con el tratamiento termo-hidráulico, partiendo de un agua de tipo de  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  en el material MX-80 de referencia, cambiando a tipo  $\text{SO}_4\text{-Na}$  en las áreas hidratadas y al tipo  $\text{Cl-Na}$  cerca del calentador. Esta modelización se basó en la composición de los extractos acuosos, así como la humedad, densidad seca y temperatura de cada sección de la columna.

King *et al.* (2017) realizaron una modelización de la evolución en el tiempo de los aniones presentes en el agua de poro en la bentonita MX-80, a partir de las condiciones de un AGP basado en el concepto canadiense, el cual estaría emplazado en roca cristalina. Estos autores predicen que, en el contacto con el contenedor de residuos, la composición inicial de agua de poro estará dominada por la presencia de  $\text{Cl}^-$ , la cual se incrementará a medida que suba la temperatura a causa del calor generado por los RRAA y se seque la bentonita, alcanzando su concentración máxima en el agua de poro en torno a un año del inicio del proceso. Posteriormente disminuirá a medida que vayan llegando el frente de hidratación y la humedad aumente en esa zona de la barrera. Finalmente, cuando la barrera se sature con el agua subterránea, el  $\text{Cl}^-$  aumentará nuevamente hasta equilibrarse con ésta. Mientras tanto, las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , menores desde un principio que las de  $\text{Cl}^-$ , disminuirán paulatinamente. Por lo tanto, se predice que el  $\text{Cl}^-$  será el anión predominante en el agua de poro en todo momento del proceso. Si bien en el caso aquí estudiado estaríamos viendo el efecto termo-hidráulico sobre las sales solubles en las etapas incipientes, los pronósticos coinciden con los aquí expuestos, en los cuales se señala el incremento y dominio del  $\text{Cl}^-$  en la zona del calentador en detrimento del  $\text{SO}_4^{2-}$  y la alcalinidad.

Una técnica común para determinar la composición del agua de poro es el squeezing, sin embargo, es conocido que estos tratamientos generalmente producen artefactos, como mezcla de agua de diferentes tipos de poro, disolución de minerales accesorios y reacciones con los cationes intercambiables. Järvinen *et al.* (2016) emplearon el método de squeezing en la bentonita MX-80 compactada para validar su empleabilidad, concluyendo que hasta un 35 % en peso del agua extraída salió de los poros interlaminares aplicando un rango de presión entre 60-120 MPa, señalando que este efecto debe tenerse en cuenta en su interpretación. El

agua de poro de la muestra de partida en el ensayo FEBEX in situ caracterizada por Fernández *et al.* (2018) resultó ser de tipo Na-Mg-Cl-SO<sub>4</sub> según indican, presentando una fuerza iónica de aproximadamente 0,3 M. El tratamiento termo-hidráulico causó que los cloruros migraran con el frente de hidratación, alcanzando valores máximos en el contacto directo con el calentador, con lo que el agua de poro extraída por squeezing mostró una composición de tipo Na-SO<sub>4</sub>-Cl (I = 0,04 M) en la zona de hidratación evolucionando a tipo Na-Mg-Ca-Cl (I = 0,41 M) en la zona del calentador. A pesar de tratarse de bentonitas distintas, estas observaciones se ajustan bastante bien a la modelización presentada en este trabajo respecto a la tipología del agua de poro. Además, las variaciones de los valores de la fuerza iónica en las secciones de hidratación y calentamiento respecto a la bentonita de referencia también serían equiparables (Figura 49).

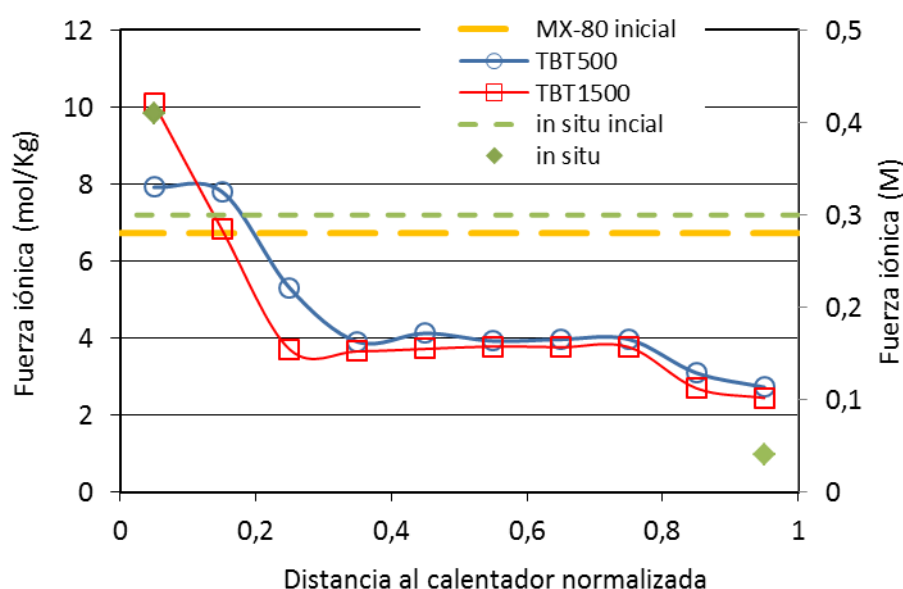


Figura 49.- Fuerza iónica calculada mediante PHREEQC para el agua de poro en los ensayos TBT y muestra de partida (según el eje principal en mol/kg) y valores obtenidos por Fernández *et al.* (2018) para el ensayo in situ FEBEX y la muestra de referencia en éste (según el eje secundario en M)

De acuerdo con la modelización realizada, el agua de poro estaría en equilibrio con distintas sales precipitadas, resultando éstas poco abundantes o inexistentes en las secciones más hidratadas. Se trataría de sulfatos, específicamente yeso junto a la zona de hidratación y glauberita en las zonas centrales. En la bentonita más seca la cantidad de sales precipitadas sería más abundante, el equilibrio con el agua de poro correspondería a thenardita y halita en ensayo de 500 días y a thenardita y anhidrita en la prueba de 1500 días. Kristensson y Börgesson (2015) reportaron una acumulación de anhidrita cerca del contenedor en el ensayo in situ Canister Retrieval Test (CRT) (descrito en el apartado 2.5.2), realizado en Äspö con bentonita MX-80 compactada, fruto de los gradientes térmicos y de hidratación durante los 5 años de duración de dicho ensayo. Esto sería similar a lo observado por Kumpulainen *et al.*

(2016) en el ensayo ABM2 con bentonita MX-80, los cuales identificaron un incremento del yeso respecto a la muestra inicial en la zona en contacto con el calentador. No se han encontrado referencias que acusen la presencia del resto de sales precipitadas aquí mencionadas. Esto podría deberse a que se trata de minerales con una alta solubilidad además de encontrarse en concentraciones muy bajas, lo cual dificultaría su identificación.

### 6.3.2 Cationes intercambiables y capacidad de intercambio catiónico

Los cationes presentes en la interlámina de la esmectita tienen gran relevancia en el comportamiento de la bentonita, ya que se asocian a su capacidad expansiva y de retención de agua. La presencia de éstos se debe a la carga presente en la interlámina ocurrida por las sustituciones que tienen lugar en las capas tetraédricas y octaédricas de los filosilicatos. El tratamiento termo-hidráulico al que se ve sometida la bentonita en un AGP puede modificar tanto la capacidad de intercambio catiónico (CIC) como el tipo de cationes presentes en la interlámina.

En los ensayos TBT se observó que el valor promedio de la CIC disminuyó en ambas columnas respecto al valor original de la MX-80 de referencia, dándose la mayor reducción de su valor en las zonas próximas al calentador. Este efecto de la temperatura fue confirmado por Valter y Plötze (2013), quienes observaron en muestras de bentonita MX-80 sometidas a temperaturas de 120 °C que los valores de ésta disminuyen respecto a los valores de referencia del material. Estos autores atribuyen dicho fenómeno a una fijación más fuerte de los cationes intercambiables en la interlámina y al mayor contenido de capas de tipo mica/esmectita colapsadas. Los resultados para la CIC obtenidos en el ensayo in situ FEBEX (Fernández *et al.*, 2018) igualmente muestran una disminución general con respecto al valor de referencia, así como una reducción brusca en el contacto con el calentador, con valores de hasta un 35 % menos en esa región. En este trabajo justifican la disminución de la CIC en la zona del calentador debido a procesos de reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  estructural a  $\text{Fe}^{2+}$  en la capa octaédrica, con la consiguiente pérdida de carga negativa.

En estos ensayos termo-hidráulicos TBT la suma de cationes intercambiables reflejó la misma tendencia que la CIC, con una pérdida general de posiciones intercambiables, siendo mayor la reducción hacia el calentador. El tratamiento causó una disminución del  $\text{Na}^+$  en las columnas con una mayor pérdida hacia el calentador, mientras que el  $\text{Mg}^{2+}$  disminuyó en el ensayo de 500 días y recuperó parcialmente su valor inicial en la prueba de 1500 días. El  $\text{Ca}^{2+}$  por su parte presentó un patrón según el cual disminuyó cerca de la superficie de hidratación, aumentando hacia el calentador, alcanzando sus valores máximos a aproximadamente 5 cm de éste en el

ensayo más largo. En general, la salida del  $\text{Na}^+$  del complejo de cambio fue a favor de la entrada de  $\text{Ca}^{2+}$ . Este es un proceso bastante referenciado en los trabajos acerca de tratamientos termo-hidráulicos en bentonitas. Según Svensson *et al.* (2011), el cambio más significativo en los cationes intercambiables de la bentonita MX-80 después de más de 800 días de duración del ensayo in situ ABM1 fue un aumento del  $\text{Ca}^{2+}$  y una disminución del  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Estos autores justificaron la disminución del contenido de  $\text{Na}^+$  y el aumento del contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  del complejo de cambio debido a reacciones de disolución y precipitación de fases minerales que presentan estos cationes. King *et al.* (2017) también justifican este mismo intercambio observado en la bentonita MX-80 a partir de procesos de disolución del yeso y la calcita, señalando que la salida de  $\text{Na}^+$  del complejo de cambio resultó en un incremento de éste en el agua de poro. Sin embargo, Wallis *et al.* (2016) modelizaron la geoquímica del ensayo in situ de Äspö ABM1, concluyendo que dichos cambios no se justifican a partir de los cambios mineralógicos observados en la bentonita, y atribuyeron este pronunciado intercambio a la llegada de  $\text{Ca}^{2+}$  presente en altas concentraciones en las aguas subterráneas de Äspö. Por otro lado, Kumpulainen *et al.* (2016), en los mencionados análisis realizados sobre bloques de arcilla MX-80 extraídos del ensayo in situ ABM2 en Äspö, determinaron un ligero aumento en las cantidades de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  intercambiable hacia el calentador y una pequeña disminución del  $\text{K}^+$ . Sin embargo, no detectaron variaciones del contenido de  $\text{Na}^+$  intercambiable. La suma de los cationes intercambiables aumentó ligeramente hacia el calentador por el efecto del incremento de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Estos autores justifican estos cambios debido a la saturación de la bentonita con las aguas subterráneas de Äspö y al intercambio de cationes con éstas. Respecto a los cationes de cambio en el ensayo CRT de Äspö, Kristensson y Börgesson (2015) concluyeron que, a partir de un agua subterránea dominada por  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , los cationes de cambio se equilibraron con ésta, resultando en una pequeña disminución del  $\text{Mg}^{2+}$  intercambiable. En general, a pesar de pequeñas discrepancias en los resultados expuestos por los distintos autores, se puede observar claramente que la bentonita MX-80 al interaccionar con el agua subterránea de Äspö incrementa su contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  como catión intercambiable.

Cambios similares ocurren también con otros tipos de bentonitas. Filipská *et al.* (2017) en un análisis geoquímico de la bentonita sódica B75 en contacto con agua desionizada y con agua subterránea de carácter  $\text{Na-Ca-HCO}_3$  y sometida a temperaturas en torno a los 90 °C concluyeron que los procesos de intercambio para ambos tipos de agua ocurrieron rápidamente. Inicialmente, tuvo lugar la sustitución de  $\text{Na}^+$  con entrada de  $\text{Ca}^{2+}$  y tras los 14 días de ensayo el intercambio dominante fue la salida de  $\text{Mg}^{2+}$  con la introducción de  $\text{Ca}^{2+}$ . El

resultado final fue un notable aumento del  $\text{Ca}^{2+}$  y disminución del  $\text{Mg}^{2+}$ , mientras que el  $\text{Na}^+$  se redujo en menor medida y el  $\text{K}^+$  no mostró ninguna variación. Los resultados del ensayo in situ de FEBEX (Fernández *et al.*, 2018) apuntan a un incremento del  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  intercambiables hacia el calentador en detrimento del  $\text{Na}^+$ . Este aumento de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  (y disminución del  $\text{Na}^+$ ) es muy brusco en la zona de contacto con el calentador, donde la humedad estaba en torno al 18 % y la temperatura próxima a los 100 °C. Esta tendencia es similar a la observada en los ensayos TBT, salvo que éstos no reflejan dicho intercambio brusco en el contacto con el calentador, lo cual puede deberse a que, si bien la temperatura en los ensayos TBT es elevada en la zona del calentador, la humedad en esas secciones es muy baja en comparación con la del ensayo FEBEX in situ, lo cual indicaría que además de las altas temperaturas la presencia de agua es necesaria para ese cambio.

### 6.3.3 Mineralogía de la bentonita MX-80

Los resultados de este trabajo sobre la mineralogía de la bentonita de los ensayos TBT apuntan a pequeñas modificaciones en la composición mineral con el tratamiento termo-hidráulico, identificadas mediante el análisis de los difractogramas de rayos X. Se registró una disminución general del contenido relativo de esmectita con respecto al valor inicial, especialmente en las áreas más hidratadas y con la mayor duración del ensayo. Por otro lado, los contenidos relativos de cristobalita, cuarzo y feldespatos aumentaron, los cuales se consideran debidos principalmente a la mencionada disminución de la esmectita. El contenido de calcita también aumentó, especialmente en zonas próximas al calentador, lo cual se asoció con la disminución de la alcalinidad observada en los extractos acuosos y la reducción de su solubilidad con el incremento de temperatura. Kumpulainen *et al.* (2016), analizaron muestras de bentonita MX-80 correspondientes al ensayo termo-hidráulico in situ ABM2 realizado en Äspö. En este ensayo, la barrera de bentonita presentaba un espesor de 10 cm y estuvo en funcionamiento por 6,5 años. A partir de los análisis mineralógicos determinaron la presencia de esmectita, illita-mica, cuarzo, cristobalita, plagioclasa, feldespato potásico, calcita, yeso, piritita y anatasa. Según la comparación con la muestra de partida, el efecto del tratamiento redujo el contenido de cristobalita en las zonas próximas al calentador y, en general se registró un aumento del contenido de yeso. Fernández *et al.* (2018), para la bentonita correspondiente al ensayo in situ FEBEX, además de los minerales característicos (esmectita, cuarzo, cristobalita, feldespatos y calcita), encontraron a partir del estudio mediante microscopía electrónica de barrido minerales neoformados como aragonito, dolomita, siderita, magnesita, magnetita, titanomagnetita, hematita, goethita, mackinawita, pirrotina, celestina, anatasa y rutilo, los cuales se asociaron a la evolución química del agua de poro y a los productos de corrosión de



hierro del calentador. En ninguno de estos trabajos se reporta una disminución del porcentaje de esmectita.

#### 6.3.4 Efecto del tratamiento termo-hidráulico sobre la esmectita

Es importante conocer los cambios estructurales que puedan tener lugar en la esmectita (e en este caso en concreto en la montmorillonita), puesto que es el componente mayoritario de la bentonita y le confiere las principales propiedades mecánicas que hacen a este material idóneo para formar parte de un AGP como barrera ingenieril. Los procesos de alteración de la esmectita a una configuración mineral más estable están condicionados por distintos factores, como puede ser la composición del fluido con el que interacciona, su fuerza iónica, pH, temperatura del sistema, etc. Sin embargo, el equilibrio de los minerales arcillosos es una cuestión aún en debate (Blanc *et al.*, 2013). Alteraciones como la illitización pueden conducir a una pérdida de la capacidad de hinchamiento, si bien la Illita posee una gran capacidad de sorción de Cs, por tanto, la illitización puede aumentar la capacidad de absorción de este elemento en la barrera de ingeniería (Van Geet y Dohrmann, 2016).

Durante el tratamiento termo-hidráulico al que se sometió a la bentonita compactada MX-80 en los ensayos TBT se observaron algunos procesos de alteración de la esmectita, como disolución coloidal, variaciones en el interestratificado illita/esmectita y modificaciones en la capa octaédrica. En diversos ensayos termo-hidráulicos a gran escala no se han determinado estos efectos sobre los minerales de arcilla. Por ejemplo, tras los 5 años de duración del ensayo in situ CRT de Äspö, Kristensson y Börgesson (2015) reportaron que no existió ninguna evidencia de cambios estructurales en la montmorillonita. Lo mismo señala Villar (2017) en la bentonita sometida a tratamiento termo-hidráulico in situ en el ensayo FEBEX, destacando que las fórmulas estructurales de la esmectita en las muestras recuperadas no evidencian cambios con respecto a la bentonita de referencia, lo que parecen indicar que no se produjeron cambios estructurales en la montmorillonita durante el ensayo.

Como se ha mencionado, uno de estos procesos de alteración de la esmectita observados en los ensayos TBT fue la existencia de procesos de disolución coloidal. Kaufhold y Dohrmann (2016) señalan que la erosión de la barrera de bentonita es uno de los problemas clave a tener en consideración para la validación de un material como barrera ingenieril en un AGP, debido a su influencia tanto en el rendimiento inmediato como en la durabilidad del material. Estos autores indican que la presencia de agua en la bentonita puede causar estos procesos de erosión y, por lo tanto, debilitar la barrera de ingeniería. Se consideran dos procesos de erosión de la bentonita compactada. El primero es una erosión mecánica causada por el flujo

de agua, que puede separar agregados enteros. El segundo corresponde al desprendimiento coloidal, que incluso puede tener lugar en la bentonita en contacto con agua estática. Además, Mayordomo *et al.* (2016) sugieren que estos coloides también podrían actuar como un vehículo para los radionúclidos si se adsorben fuertemente a la superficie coloidal. La cantidad de coloides de esmectita en los ensayos TBT aumentó hacia la zona de hidratación de las columnas y con la duración del proceso termo-hidráulico. Esto denota la importancia de la presencia de agua y de la cinética del proceso para que se dé dicha disolución. Podría por tanto ser un fenómeno relacionado con la entrada de distintos niveles de agua en la interlámina. Como se mencionó anteriormente, el número de capas de agua en la interlámina está relacionado con la cantidad de unidades apiladas por cristalito, reduciéndose drásticamente cuando entran 3 capas de agua en la interlámina, de ahí podrían liberarse capas aisladas o partículas más pequeñas pasando a formar los coloides. Por otro lado, el efecto de la duración del ensayo podría justificarse por la evolución que se ha observado en la reordenación del agua en la microestructura (comentado en el apartado 6.2.1).

Fernández *et al.* (2018) manifiestan la existencia de un incremento de la sílice disuelta en las muestras del ensayo in situ FEBEX, indicando que podría deberse a procesos de disolución de los minerales arcillosos, aunque no se descartan fenómenos de disolución de fases de  $\text{SiO}_2$  por efecto del calentamiento.

Parece existir cierta importancia de los cationes presentes en la interlámina en el proceso de disolución coloidal. Para Kaufhold y Dohrmann (2008), las bentonitas ricas en  $\text{Na}^+$  liberan muchas más partículas coloidales que las bentonitas ricas en  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ . Estos autores atribuyeron este fenómeno a las diferentes características de hidratación de los cationes, donde las esmectitas de  $\text{Na}^+$  al hidratarse tenderán a un hinchamiento infinito (en condiciones no confinadas) que permite la delaminación y, por lo tanto, el desprendimiento de partículas coloidales. Mayordomo *et al.* (2016) investigaron la formación de coloides en la bentonita FEBEX, determinando una rápida desagregación en contacto con agua de baja fuerza iónica, que se hacía más notoria al disminuir dicha fuerza iónica. Se puede inferir de esto que el aumento de la salinidad del agua de poro y el intercambio de  $\text{Na}^+$  por  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  en la interlámina observados especialmente en la zona del calentador en los ensayos TBT, son procesos que reducen la posible formación de partículas coloidales de esmectita. Mientras que en la zona de hidratación la menor fuerza iónica del agua de poro y la mayor presencia de  $\text{Na}^+$  en la interlámina de las esmectitas favorecen estos procesos. Por otro lado, por el patrón de distribución que muestran los coloides parece no existir una movilización de los mismos con el flujo de hidratación (Figura 50).

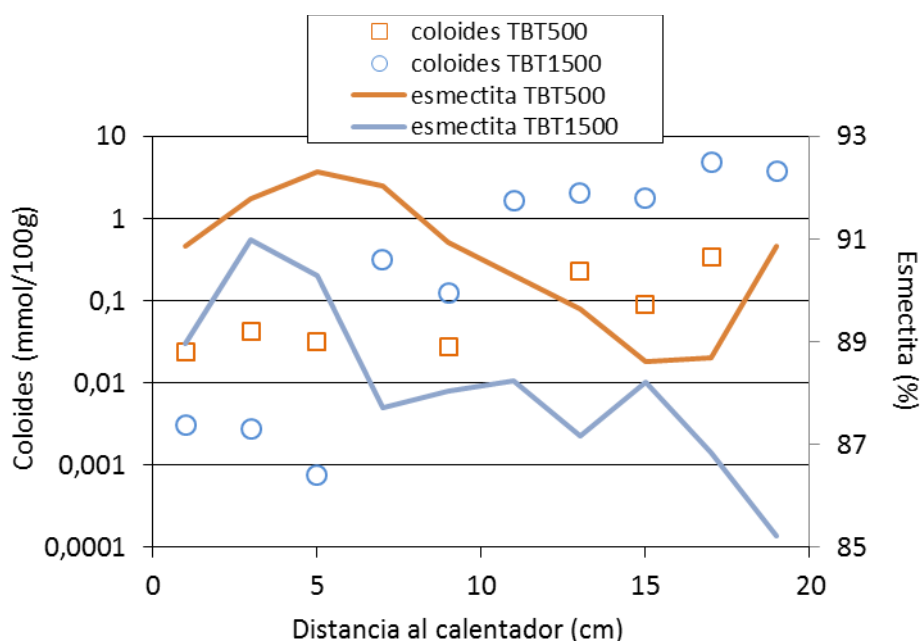


Figura 50.- Variación del contenido de coloides de esmectita calculados a partir del exceso de Fe y Al en sales solubles determinados según la metodología SS2 (según se explica en el apartado 4.3.5.3) y variación del porcentaje de esmectita en las columnas TBT determinado por DRX

En estos ensayos TBT la cantidad de illita interestratificada aumentó hacia la zona de hidratación, en mayor medida en el ensayo más largo. El mecanismo de transformación de esmectita a illita aún está en discusión, y se considera tanto la transformación de esmectita a illita en estado sólido como procesos de disolución de esmectita/precipitación de illita (Lamarca-Irisarri *et al.*, 2018). Es un hecho bien constatado que, a diferencia del  $\text{Na}^+$ , el  $\text{K}^+$  puede ser fijado en la interlámina de la esmectita en el proceso de intercambio catiónico, formándose potencialmente capas de illita. Por lo tanto, la illitización podría ocurrir si el  $\text{K}^+$  está disponible en el sistema. Fernández *et al.* (2018) señalan que no se observó un aumento en el contenido de  $\text{K}^+$  ni en la fase sólida ni en el agua de poro de las muestras de bentonita del ensayo FEBEX in situ, por lo que concluyen que no se espera un proceso de illitización con el tratamiento termo-hidráulico. Filipská *et al.* (2017), en los ensayos realizados sobre la bentonita sódica B75 antes mencionados, también descartan el proceso de illitización, lo cual justifican por las bajas concentraciones de  $\text{K}^+$  en el sistema. En el caso de los ensayos TBT, los contenidos de  $\text{K}^+$  observados tanto en las sales solubles como en los cationes intercambiables son muy bajos y además no presentan importantes variaciones con el tratamiento. Es por esto que la variación del porcentaje de interestratificado I/S observada podría no tratarse de un proceso real de illitización que implique la transformación de la esmectita, pudiendo ser debido a un efecto de la mencionada disolución coloidal de las capas de esmectita.

A partir de las variaciones del espaciado  $d_{060}$  de la esmectita se determinó que el proceso termo-hidráulico estaba generando cambios en la capa octaédrica asociados a un incremento del contenido de  $Mg^{2+}$  en esta y, por tanto, una evolución de capas dioctaédricas a trioctaédricas. Estos cambios se hicieron más notorios hacia la zona del calentador y con la mayor duración del ensayo. Otros autores han reportado estos cambios en bentonitas sometidas a tratamientos termo-hidráulicos. Por ejemplo, Kumpulainen *et al.* (2016), en el análisis mineralógico de la arcilla MX-80 obtenida del ensayo in situ ABM2 de Äspö, determinaron variaciones en la posición de la reflexión (060) de la esmectita en muestras en contacto con el calentador, dicho cambio sugirió la aparición de fases trioctaédricas. Esto mismo es observado por Svensson (2015) en muestras de bentonita FEBEX obtenidas en el ensayo in situ ABM2 de Äspö. La bentonita localizada entre 0 y 2 cm del calentador presentó evidencias de la existencia de minerales de arcilla trioctaédrica. Fernández *et al.* (2018) observaron un aumento de la carga tetraédrica y del contenido de magnesio octaédrico en las muestras cercanas al calentador del ensayo in situ de Grimsel respecto a la bentonita FEBEX de referencia. Identificaron la presencia en esta zona de saponita (esmectita trioctaédrica), lo cual implica la presencia de  $Mg^{2+}$  y  $Fe^{2+}$  ocupando las posiciones octaédricas. Estos autores señalan que el mecanismo para la alteración de la esmectita parece haber sido la reducción del  $Fe^{3+}$  estructural que permitiría la migración del  $Mg^{2+}$  a las posiciones octaédricas. Según Kaufhold *et al.* (2016) el  $Mg^{2+}$  puede entrar en las vacantes octaédricas de la esmectita, causando la transformación de esmectitas dioctaédricas a trioctaédricas en estado sólido. Las transformaciones observadas por estos autores tuvieron lugar en condiciones secas a 250 °C que, salvo por el exceso de temperatura, podrían ser equiparables a las que tienen lugar en la barrera de bentonita en contacto con el calentador.

#### 6.3.5 Equilibrio del sistema agua/bentonita

En base a todos estos resultados expuestos se puede concluir que los intercambios que ocurren entre el agua de poro y el complejo de cambio están muy condicionados por la composición de dicha agua de poro. Además, las temperaturas impuestas, propias de un AGP real, parecen acelerar el proceso de intercambio catiónico, si bien una mayor presencia de agua en esas zonas calientes facilita el mencionado intercambio, como se ha visto en los ensayos in situ en los que se alcanzó un alto grado de saturación en las zonas calientes (por ejemplo, Fernández *et al.* 2018). Otro factor que puede influir en la composición del agua de poro y por ende en los intercambios en la interlámina son los procesos de disolución/precipitación, no sólo de fases minerales consideradas solubles, sino también de otras fases de menor solubilidad. En este caso la temperatura y la humedad de la bentonita

también condicionan estos procesos. Por último, hay que tener en cuenta la composición del agua de hidratación, ya que puede aportar sales solubles al sistema. Recientes ensayos a escala real mostraron un rápido equilibrio de la población de cationes de la interlámina con el agua circundante (Dohrmann *et al.*, 2013) y que el tipo de catión de la interlámina presente inicialmente es menos importante debido a dicho intercambio (Van Geet y Dohrmann, 2016). A partir de simulaciones de transporte reactivo en la bentonita MX-80 del ABM1 realizadas por Wallis *et al.* (2016), los resultados sugieren que las modificaciones observadas en la química del agua de poro de la bentonita se deben a la mezcla con el agua subterránea de Äspö y a alteraciones debidas al intercambio iónico. Los procesos de disolución/precipitación también tienen su rol. Por ejemplo, Kaufhold y Dohrmann (2009) y Filipská *et al.* (2017) consideran la disolución de la calcita como un proceso influyente en las reacciones de intercambio catiónico que implican la sustitución de  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Ca}^{2+}$ .

El incremento del contenido total de calcio determinado en los ensayos TBT respecto a la muestra de partida probablemente esté asociado a la disolución del yeso presente en la bentonita. Esto justificaría también el aumento del  $\text{SO}_4^{2-}$  medido en las sales solubles. A su vez, este aporte de  $\text{Ca}^{2+}$  a las sales disueltas y el pH ligeramente alcalino se podría ligar a la precipitación de calcita y la disminución de la alcalinidad observada hacia el calentador. La disminución del magnesio total podría correlacionarse con la entrada de este catión en la capa octaédrica de la esmectita que ha sido reportada. Una precipitación de calcita potenciada en este caso por el efecto ion común debido a la disolución del yeso generalmente se acompaña por procesos de disolución de dolomita, lo cual explicaría la recuperación de magnesio en el ensayo de mayor duración, si bien la presencia de esta fase mineral no ha sido determinada. El sodio total permaneció inalterado en el ensayo de 500 días, con lo cual el equilibrio de este catión se debió a su salida como catión de cambio pasando al agua de poro. En el ensayo de larga duración sí se aprecia un aumento del sodio total, lo cual hace necesario recurrir a procesos de disolución, tal vez los de la propia esmectita. El  $\text{Cl}^-$  se incrementó notablemente respecto a su valor inicial en ambos ensayos, fenómeno inesperado debido a que este se considera un anión conservativo. Se puede especular que su aumento podría deberse a su presencia como anión de cambio en la superficie de la esmectita, o asociado a procesos de disolución de fases minerales en las que esté presente y que no han sido determinadas, o bien por la presencia de pares de iones en la interlámina, como por ejemplo  $\text{MgCl}^+$ , que al ser intercambiados se liberen en el agua de poro. El potasio total es muy bajo y apenas presenta variaciones con el tratamiento. Como ya se ha dicho, el incremento del porcentaje de illita parece estar más relacionado a los procesos de disolución coloidal que a una transformación



de la esmectita. Por su parte, la disminución en el porcentaje de esmectita determinada no parece justificable únicamente por los procesos de disolución coloidal, a pesar de que muestran el mismo patrón hacia la zona de hidratación (Figura 50). Podría ser que fruto de este proceso la esmectita perdiera reflectividad, dando intensidades menores que hicieran subestimar su porcentaje total mediante difracción de rayos X.

## 6.4 Capacidad de hinchamiento

En el estudio de la barrera de bentonita de un AGP es de importante consideración evaluar la conservación a largo plazo de las propiedades de la bentonita bajo el efecto termo-hidráulico, entre otras la capacidad de hinchamiento. Las columnas de bentonita de los ensayos TBT mostraron signos importantes de su capacidad de hinchamiento, como la deformación del Teflón® de la celda y el sellado de los dos bloques de bentonita que conformaban dichas columnas. Si bien no se realizaron análisis post mórtem de su capacidad de hinchamiento, los valores de los espaciados d001 de los agregados orientados expandidos con etilén-glicol parecen señalar que no hubo una pérdida importante de su capacidad de hinchamiento, ya que mostraron valores similares a los de la muestra de referencia, tan solo con pequeñas reducciones de su valor en las zonas intermedias de la columna del ensayo de mayor duración (Figura 51).

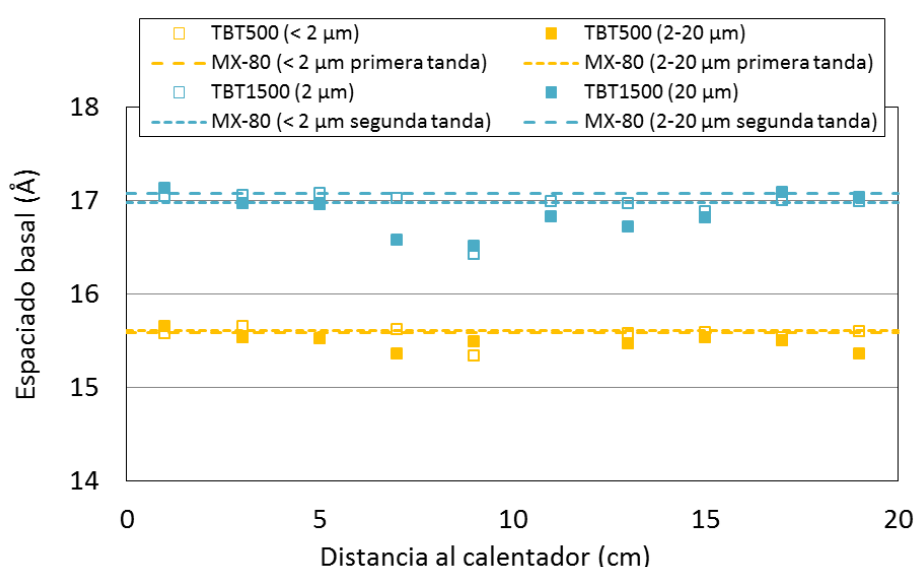


Figura 51.- Resultados del espaciado basal en agregados orientados en dos rangos de tamaño de partícula tratados con etilén-glicol para ambas columnas junto con el valor presentado por la muestra de partida en las tandas realizadas para cada columna

Por otro lado, fenómenos observados que pueden apuntar a una pérdida de la capacidad de hinchamiento serían la reducción de la CIC, el incremento del  $\text{Ca}^{2+}$  en la interlámina en detrimento del  $\text{Na}^+$  y el aumento del porcentaje de illita interestratificada, si bien estos fueron relativamente poco importantes. Otros autores, como Villar (2017), en el análisis de los bloques de bentonita del ensayo in situ FEBEX, reportan que no se encontraron variaciones significativas de la capacidad de hinchamiento tras el ensayo de 18 años con respecto a los valores de referencia, salvo una ligera disminución en las muestras correspondiente a las zonas más próximas al granito y por tanto más saturadas. Kristensson y Börgesson (2015) en el

informe de resultados del ensayo in situ CRT de Äspö, concluyen que las condiciones impuestas por la evolución térmica e hidráulica del ensayo tampoco produjeron cambios significativos en las propiedades de hinchamiento de la bentonita.

Kaufhold y Dohrmann (2016) destacan que la ausencia de agua por procesos de deshidratación en combinación con las altas temperaturas pueden afectar a la capacidad de hinchamiento de los minerales de arcilla reduciéndola. En estas condiciones cationes de la interlámina pueden entrar en la capa octaédrica, neutralizando la carga octaédrica permanente y reduciendo la capacidad de hinchamiento de la esmectita. Sin embargo, indican que la temperatura esperada en un repositorio no será lo suficientemente alta como para que ocurra este proceso. Este efecto de la temperatura y ausencia de agua podría tener relación con la transición a capas trioctaédricas en la esmectita anteriormente comentada. Kaufhold y Dohrmann (2010) investigaron diferentes bentonitas antes y después del secado a 90–120 °C durante periodos de hasta 4,5 años concluyendo que existía una pérdida de la capacidad de hinchamiento asociada a la disminución de la CIC. El intercambio de cationes también puede afectar a propiedades de la arcilla como el hinchamiento o la conductividad hidráulica. Sin embargo, estos cambios son reversibles y, por lo tanto, no representan una amenaza grave para el sistema de barreras (Kaufhold y Dohrmann, 2016). Además, Cui (2017) identifica el proceso del incremento de la salinidad del agua de poro como causante de la disminución de la presión de hinchamiento a largo plazo.

Los resultados de presión de hinchamiento presentados en esta tesis corresponden a ensayos realizados en edómetros que impiden el aumento de volumen de la muestra durante la saturación (metodología descrita en la sección 4.2.2), estas determinaciones fueron complementadas con un análisis de difracción de rayos X al final del ensayo de hinchamiento, realizado con el fin de determinar la relación de la presión de hinchamiento con la expansión del espaciado basal. Los resultados mostraron valores mayores de presión de hinchamiento para la bentonita MX-80 que para la FEBEX que encajan bien con ajustes realizados en trabajos previos (Figura 52), lo cual se relaciona con el contenido de  $\text{Na}^+$  predominante en la interlámina de la primera. La bentonita MX-80 también presenta espaciados basales mayores para el mismo número de capas de agua en la interlámina. Los valores de presión de hinchamiento obtenidos en estos ensayos no mostraron variaciones significativas en función de la duración de las pruebas. Sin embargo, para valores de presión de hinchamiento similares se midieron espaciados basales ligeramente mayores en ensayos de mayor duración sin que hubiese un aumento de la humedad de las muestras. Esto nuevamente apunta a una redistribución del agua dentro de la microestructura de arcilla a lo largo del tiempo, con la

entrada de agua acumulada en la red de poros hacia la interlámina tras la saturación. De esta forma, la expansión final de la esmectita parece no haber repercutido en la presión de hinchamiento de la bentonita, pudiendo verse compensada con un cierre parcial de la macroporosidad.

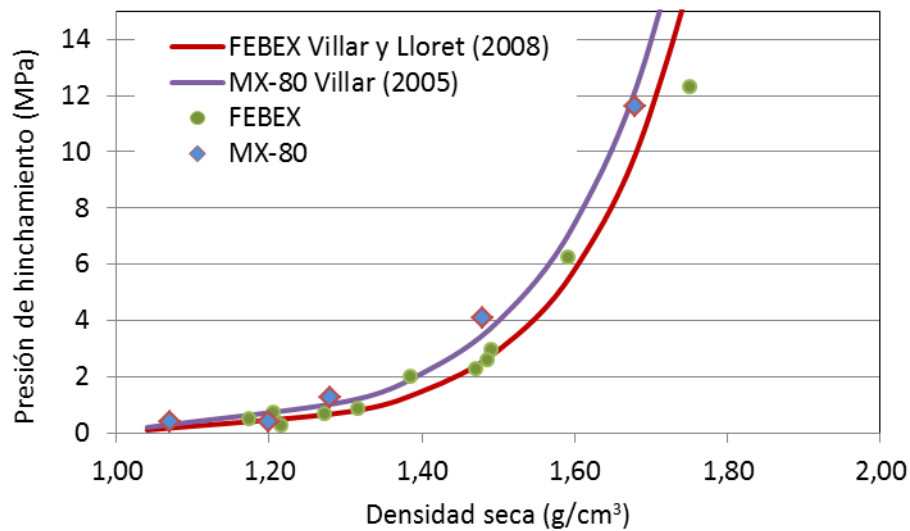


Figura 52.- Valores de la presión de hinchamiento en función de la densidad seca para la bentonita FEBEX y MX-80 según las fórmulas empíricas de Villar y Lloret (2008) y Villar (2005) y resultados obtenidos para las bentonitas FEBEX y MX-80 presentados en esta tesis

## 6.5 Curva de retención

La curva de retención de un material poroso es la relación de su humedad con el valor de la succión en sus poros, reflejando la capacidad del material para retener el agua en ellos. Esta capacidad está íntimamente relacionada con la microestructura del material y, por tanto, con los tamaños de los poros, morfología y conectividad entre estos. La temperatura y la salinidad también tienen efecto sobre la curva de retención, sin embargo no ha sido caracterizado en este trabajo, realizándose todos los ensayos a temperatura de laboratorio y con agua de partida desionizada (según se describe en el apartado 4.2.3), ya que la idea de los mismos fue realizar una valoración desde el punto de vista microestructural.

En estos ensayos de curva de retención, realizados tanto en la bentonita MX-80 como en la FEBEX, se pudo observar que para los valores de succión altos la retención de agua es independiente de la densidad seca de la muestra compactada, mientras que, para los valores de succión inferiores a 10-20 MPa en la bentonita MX-80 y 5-10 MPa para la FEBEX, la capacidad de retención de agua aumentó con la disminución de la densidad seca (Figura 53). Estos valores se aproximan a los resultados obtenidos para la bentonita FEBEX por Campos y Villar (2018) a partir de muestras del ensayo in situ en Grimsel, en los cuales la relación entre la succión y la humedad para las succiones por debajo de 7 MPa fue básicamente dependiente de la densidad seca, disminuyendo con el incremento de ésta, mientras que por encima de ese valor de succión la retención de agua fue independiente de la densidad seca. Esta observación ya había sido realizada por varios autores previamente, tanto en la bentonita MX-80 como en la FEBEX (Villar, 2001; Yahia-Aisa *et al.*, 2001; etc.)

Este es un fenómeno que parece más marcado en arcillas expansivas confinadas que en aquellas que no tienen esta característica expansiva o bien no están confinadas durante su hidratación. Birle *et al.* (2008) realizaron determinaciones de la curva de retención en etapas de secado en un rango de succión de 1–200 MPa, en una arcilla no expansiva formada por un 23 % de cuarzo, 20 % de caolinita, 33 % de otros filosilicatos de tres capas no expansivos (principalmente moscovita), 7 % de clorita y otros minerales minoritarios, la cual se compactó a valores de densidad seca entre 1,62-1,86 g/cm<sup>3</sup>. Los estudios mostraron que la curva de retención de esa arcilla en términos de contenido de agua era independiente de la densidad seca inicial en cualquier rango de succión, concluyendo que la succión total para ese rango de densidad estudiado se rige principalmente por la estructura de microporos. Gao y Sun (2017) realizaron un estudio de la curva de retención y porosidad a distintas densidades secas en un material conocido como Pearl Clay, correspondiente a un limo arcilloso compuesto por cuarzo,



pirofilita y caolinita, siendo por tanto un material muy poco expansivo. Estos autores observaron que la curva de retención expresada en función de la humedad de dicho material era independiente de la densidad seca para succiones por encima de los 0,2 MPa, valores mucho más bajos que los determinados en arcillas expansivas. Además, reportaron que el valor de entrada de aire determinado en la curva de retención se incrementa con la densidad seca de la muestra. Mediante la ecuación Ecuación 21 determinaron que para ese valor de succión, el diámetro de los poros está en torno a 1000 nm, tamaño que estos autores habían determinado como el límite entre poros intra e inter-agregados a partir de medidas de porosimetría por intrusión de mercurio, concluyendo finalmente que los poros de tamaño inferior a 1000 nm son independientes de la densidad seca inicial o el índice de poros y, por tanto, la retención de agua de este material es principalmente dependiente de los poros intra-agregados en rangos de succión altos.

$$s = \frac{4\sigma \cdot \cos \theta_w}{d}$$

Ecuación 21

Donde  $s$  es la succión,  $d$  el diámetro de poro,  $\sigma$  es la tensión entre las fases gas y líquido cuyo valor es 0,072 N/m 25 °C y  $\theta_w$  es el ángulo de contacto líquido-sólido, el cual se puede simplificar a cero.

Empleando esta misma ecuación obtenemos que, para la bentonita MX-80 y FEBEX, los diámetros de poro que condicionan la retención de agua a succiones mayores corresponden a valores entre 15-30 nm y 30-60 nm respectivamente. En este caso, el límite no se encuentra en la frontera entre las dos poblaciones de poros que presentan estos materiales compactados como observaron Gao y Sun (2017) en la Pearl Clay, sino que se localiza dentro del rango de tamaños que corresponde a la población de poros perteneciente a la mesoporosidad, la cual fue determinada por porosimetría por intrusión de mercurio (Figura 11, Contribución 5). La diferencia de tamaños de poro entre las bentonitas y la Pearl Clay viene dada por los distintos tamaños de partícula al tratarse esta última de un limo arcilloso, de ahí que en esta domine la adquisición de agua por capilaridad.

La incidencia de la densidad seca exclusivamente en el rango de valores bajos de succión observada en las bentonitas FEBEX y MX-80, así como en otros materiales granulares compactados, evidentemente tiene una relación con los diferentes volúmenes de poros de la muestra compactada que vendrán dados en función de su densidad seca, ya que las determinaciones se realizan a volumen constante. Sin embargo, las diferencias en los valores

de succión en los que se acusa este efecto de la densidad seca son notables comparando materiales expansivos y no expansivos, siendo mucho más altos en los primeros. El incremento de estos valores de succión podría estar relacionado con la presión de hinchamiento que genera el material al hidratarse en condiciones de confinamiento. Al no existir posibilidad de cambio de volumen por encontrarse la muestra confinada, el hinchamiento repercute sobre los distintos rangos de porosidad. La presión de hinchamiento alcanza sus máximos valores cuando la bentonita está casi saturada. En esa situación, dicha presión generada por la hidratación podría modificar la porosidad correspondiente a los mesoporos, que son aquellos que controlan la retención de agua en el rango de succión más alto, reduciendo de esta forma el tamaño de los poros que condicionan dicha retención de agua a mayores succiones. El tamaño de poros se vería más reducido cuanto mayor sea la presión de hinchamiento generada. Esto también podría estar relacionado con el incremento del valor de entrada de aire de la curva de retención cuanto mayor es la densidad seca. Este fenómeno que tendría lugar afectando a la mesoporosidad debería ser reversible cuando ocurre la salida del agua del material compactado, ya que no se observan variaciones en la mesoporosidad en los análisis de distribución de tamaño de poro obtenidos mediante porosimetría por intrusión de mercurio.

La mayor presión de hinchamiento de la bentonita MX-80 para una misma densidad seca que la de la bentonita FEBEX (Figura 52) justificaría que en la primera el efecto de la densidad seca en la curva de retención se haga notorio para valores de succión mayores que en la FEBEX, e igualmente en materiales poco expansivos, como la mencionada Pearl Clay (Gao y Sun, 2017), donde dicho valor de succión límite es mucho más bajo.

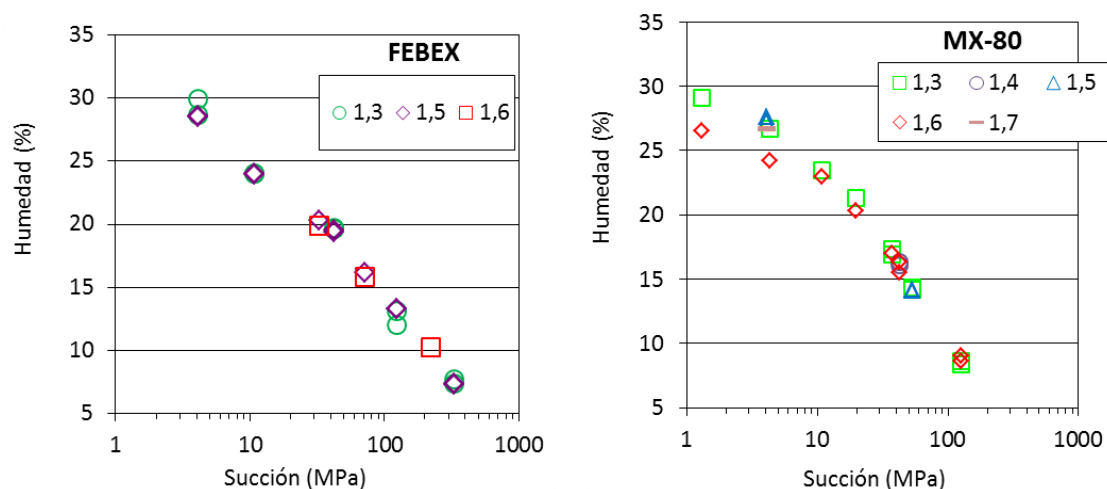


Figura 53.- Curvas de retención de la bentonita FEBEX (izq.) y MX-80 (dcha.). La densidad seca de las muestras se indica en la leyenda en g/cm<sup>3</sup> (Villar *et al.*, 2014. Contribución 5)

Por otro lado, en los análisis de difracción de rayos X de las muestras de ambas bentonitas correspondientes a estos ensayos de curva de retención se determinó que la presencia de 3 capas de agua en la interlámina correspondía a succiones inferiores a 10 MPa, lo que también coincide con el rango de los valores de succión a partir de los cuales comienza a tener efecto la densidad seca en la curva de retención. Delage (2018), da valores similares a partir de los datos de espaciados basales de la bentonita MX-80 obtenidos por Saiyouri *et al.* (2004), señalando que la succión para pasar de 2 a 3 capas de agua es de alrededor de 7 MPa. A partir de los datos recopilados se puede deducir que las variaciones en la humedad de la curva de retención de la bentonita en los rangos de succión bajos están asociadas a la macroporosidad principalmente. Apoyando esto, Sun *et al.* (2018) reportan que, durante el proceso de humectación de una bentonita sódica compactada, los macroporos permanecieron completamente secos hasta valores muy bajos de succión, mientras que los mesoporos se encontraron subsaturados hasta succiones entre 10 y 60 MPa. Como se ha mencionado, tanto el proceso de compactación como el de hinchamiento natural de las arcillas al hidratarse en condiciones de confinamiento reduce principalmente la macroporosidad de la bentonita, por tanto, cuanta mayor densidad seca presente la muestra menor volumen de poros en general y particularmente de macroporos tendrá y por ende menor humedad poseerá finalmente al saturarse.



### 7 RESUMEN Y CONCLUSIONES

La presente tesis se estructura como un compendio de publicaciones realizadas en el contexto del estudio del comportamiento termo-hidro-mecánico y geoquímico de las bentonitas MX-80 y FEBEX, con el objetivo de contribuir a su valoración como materiales para conformar la barrera de ingeniería en un almacenamiento geológico profundo. Para ello se llevaron a cabo una serie de ensayos de distintos tipos con estos materiales en el CIEMAT, a partir de los cuales se recogieron directamente datos que fueron completados mediante la aplicación de distintas técnicas analíticas sobre el material extraído tras la finalización de dichos ensayos.

Por un lado, se realizaron ensayos termo-hidráulicos a escala intermedia en columnas decimétricas de bentonita compactada, las cuales se aislaron térmica y mecánicamente mediante teflón y acero y fueron sometidas a calentamiento a una temperatura de 140 °C por uno de sus extremos e hidratación con agua desionizada por el otro. Durante el desarrollo de los mismos, parámetros como la humedad relativa y la temperatura a la que estaba siendo sometida la bentonita, iban siendo monitorizados en distintas alturas de la columna. Estos ensayos estuvieron en funcionamiento por largos periodos de tiempo, entre 500 y más de 2.700 días. Tras su finalización se realizaron sobre las distintas secciones obtenidas a partir de la columna de bentonita compactada diversas determinaciones, como el cálculo de la humedad y densidad seca, la evaluación de la microestructura por porosimetría por intrusión de mercurio, difracción de rayos X en la muestra inalterada, en polvo y en agregados orientados, la determinación de la capacidad de intercambio catiónico, cationes intercambiables y sales solubles.

Otro tipo de ensayos fueron realizados para determinar la presión de hinchamiento de las bentonitas estudiadas. Estos se realizaron en edómetros que permiten medir el valor de dicha presión de hinchamiento a medida que se hidrata la bentonita compacta en condiciones de confinamiento hasta que alcanza su máximo valor. Tras finalizar estos ensayos se realizó el análisis mediante difracción de rayos X de las muestras obtenidas sin ningún tipo de tratamiento posterior, con el fin de determinar los valores del espaciado basal alcanzados en las esmectitas.

También se realizaron ensayos de determinación de la curva de retención de las bentonitas compactadas empleando celdas de acero perforadas para mantener la bentonita a volumen constante, las cuales se introdujeron en desecadores en los que se imponía la humedad relativa requerida mediante distintas soluciones. Al igual que en el caso anterior, tras finalizar



los ensayos las muestras de bentonita compactada sin tratamiento posterior se analizaron mediante difracción de rayos X para determinar el espaciado basal.

Se resaltan a continuación los aportes más novedosos desarrollados para la realización de esta tesis:

- La realización de ensayos termo-hidráulicos con bentonita a temperaturas superiores a 100 °C.
- El desarrollo de una metodología para la determinación de sales solubles y su interpretación.
- El desarrollo de una metodología para la obtención mediante modelización de la geoquímica del agua de poro.
- El estudio de las transformaciones microestructurales que tienen lugar durante los ensayos de presión de hinchamiento y de curva de retención, es decir, durante la saturación de la bentonita en fase líquida y vapor.

Todo ello de gran relevancia para la comprensión del comportamiento de las barreras de ingeniería durante el periodo transitorio de su operación y sus repercusiones en el largo plazo.

Los resultados obtenidos se recogieron y discutieron en artículos en revistas indexadas y capítulos en libros entre los años 2010 y 2016. En la presente tesis se revisaron dichos artículos en base a las publicaciones más recientes y se discutieron en conjunto alcanzándose las conclusiones principales que serán expuestas en este capítulo.

### 7.1 Modelo conceptual

A partir de las observaciones realizadas y discutidas en este trabajo, en la Figura 54 se presenta un modelo conceptual a través de un diagrama de flujo de las interacciones entre las distintas propiedades y características de la bentonita compactada en las condiciones de un AGP. Según se muestra en este esquema, la aplicación de calor en uno de los extremos de la barrera de bentonita origina la aparición de un gradiente térmico en ésta, el cual es función, entre otros factores como el espesor de la barrera, la temperatura del contenedor, etc., de la conductividad térmica de la arcilla. Esto a su vez moviliza el agua presente en la barrera de bentonita generando un gradiente de humedad en la misma, el cual se ve potenciado por la hidratación que tiene lugar en el extremo opuesto de la barrera, en el contacto con la roca almacén. El gradiente de humedad puede modificar a su vez al gradiente térmico, ya que la mayor o menor presencia de agua en los poros de la bentonita compactada hace variar su conductividad térmica. Los cambios en la humedad de la bentonita alteran la microestructura debido al hinchamiento de las partículas de esmectita al captar agua en la interlámina en zonas hidratadas y a su retracción en zonas secas y calientes por la salida de agua de la interlámina, lo que se ve reflejado en la aparición de un gradiente de densidad seca inverso al de humedad. Estas variaciones en la densidad seca nuevamente podrían repercutir en la conductividad térmica de la bentonita y, por tanto, alterar el gradiente térmico existente, sin embargo, no sería un efecto muy notorio. El gradiente de humedad también va a tener un efecto sobre la permeabilidad, tanto al gas como al líquido, además, los cambios en la microestructura van a modificar la permeabilidad intrínseca de la bentonita. Los distintos valores de humedad asociados al gradiente de humedad existente condicionarán el valor de la succión que presenta la bentonita, por otro lado, los cambios en la densidad seca sólo tienen efecto sobre la capacidad de retención de agua por debajo de ciertos valores de succión, este valor de succión que marca dicho límite podría estar condicionado por la presión de hinchamiento.

En lo que se refiere a la geoquímica, la composición del agua de poro inicial de la bentonita se verá modificada por la hidratación desde el macizo rocoso y por el gradiente de humedad generado por las condiciones de almacenamiento. Las sales disueltas en el agua de poro están en un equilibrio que depende tanto de la humedad como de la temperatura existente. El agua de poro también interacciona en un proceso de intercambio con los cationes presentes en la interlámina de la esmectita, siendo más efectivo este intercambio a temperaturas elevadas. La posibilidad de fijación de potasio como catión intercambiable en la interlámina se relaciona con procesos de illitización de la esmectita. Tanto la illitización como la presencia de distintos

cationes en la esmectita, así como la salinidad del agua de poro son condicionantes de la capacidad de hinchamiento de la bentonita. La salinidad del agua de poro también tiene efecto en la retención de agua de la bentonita.

Por último, los procesos de erosión/disolución coloidal, más activos en bentonitas sódicas, se relacionan con el proceso de hidratación y con la interacción de las partículas de esmectita con el agua de poro. Otras interacciones pueden tener lugar, como el efecto de la temperatura en la permeabilidad, capacidad de hinchamiento, etc., pero como se indicó, el esquema se basa en las observaciones e hipótesis abordadas y discutidas en esta tesis.

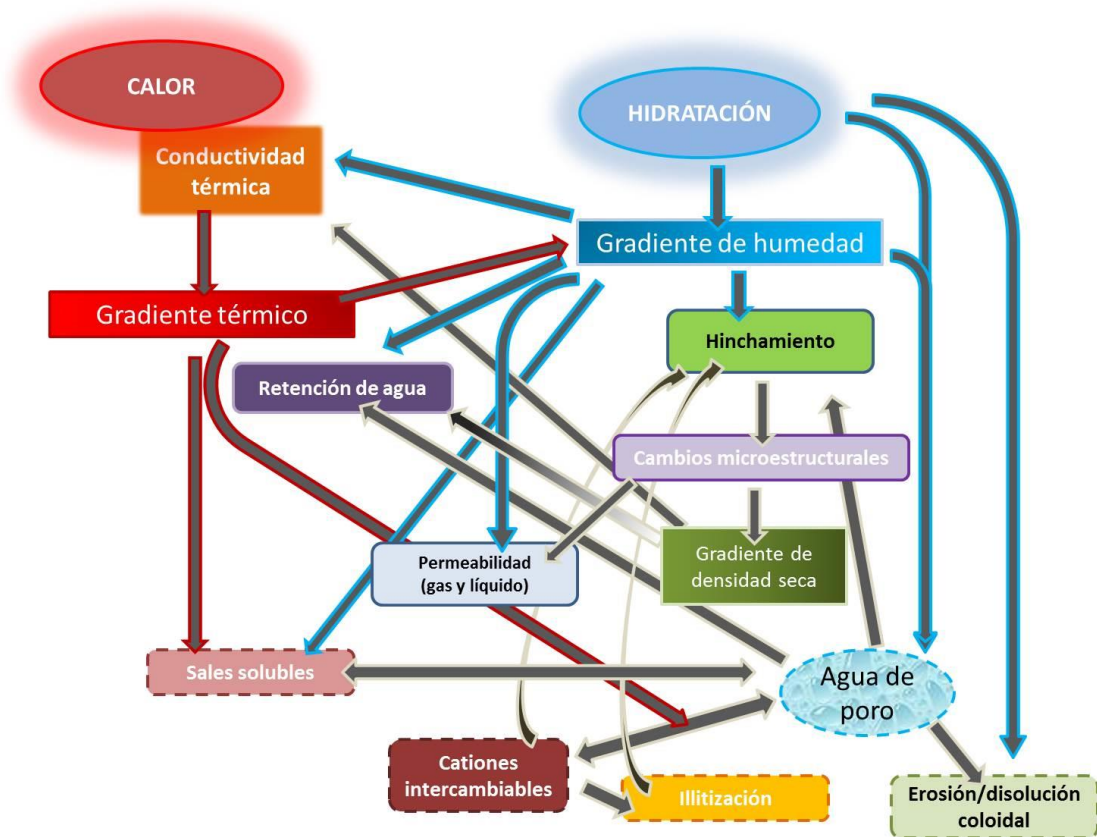


Figura 54.- Esquema de las interacciones entre las propiedades y características de la bentonita compactada en relación a las condiciones de un AGP

### 7.2 Conclusiones principales

A continuación, se presentan las principales conclusiones y observaciones alcanzadas a partir de los trabajos publicados que se compilan en esta tesis, clasificadas según los procesos o ámbitos específicos característicos de los ensayos y determinaciones realizadas.

#### 7.2.1 Gradientes

- ✓ Los fenómenos característicos inherentes a un AGP que afectan a la barrera de ingeniería, como son la elevada temperatura del contenedor de residuos y el aporte de agua a través del macizo rocoso, generan una reordenación del agua dentro de la barrera de bentonita en las etapas iniciales en relación con el gradiente térmico, el cual se estabiliza rápidamente. La saturación completa a raíz de la hidratación no se alcanza en los periodos de tiempo ensayados (hasta 1500 días) y se observa que este proceso de saturación, lento de por sí, se ralentiza aún más con la duración del ensayo, siendo previsible que para alcanzar dicha saturación fuera necesario un intervalo de tiempo mucho mayor. A pesar de esto, únicamente en la sección contigua al calentador los valores de humedad permanecen mucho más bajos que los iniciales y sin apenas variación en los tiempos empleados en los ensayos, lo que puede ser debido en parte a la evaporación accidental ocurrida por la base de la celda. A medida que avanza el proceso de hidratación, la densidad seca de la columna de bentonita se va modificando acorde a la humedad de la misma, alcanzando valores mínimos en las zonas donde dicha humedad es mayor y máximos en las regiones más deshidratadas, generándose así un gradiente inverso al de la humedad.
- ✓ Por su parte, el gradiente térmico se estabiliza rápidamente y apenas sufrió modificaciones durante el periodo de los ensayos a pesar de los cambios de humedad y de densidad seca.
- ✓ Los ensayos termo-hidráulicos TBT han puesto de manifiesto el efecto del gradiente térmico en la cinética de hidratación, sin embargo, hay que tener en cuenta la existencia de artefactos experimentales que no tendrían lugar en una barrera de ingeniería en un caso real, como la deformación de las celdas de teflón a causa de la presión de hinchamiento generada por la bentonita, dando lugar a una disminución general de la densidad seca de las columnas, la pérdida de calor lateral a través de las paredes de las celdas o la evaporación a través de las juntas de la base de la celda. Esto se debe considerar a la hora de comparar datos con ensayos in situ.

### 7.2.2 Microestructura

- ✓ Los cambios en la humedad y en la densidad seca de la bentonita dan lugar a la modificación de la microestructura de la bentonita, alterando la relación de los distintos tipos de poros y la cantidad de agua adsorbida en la interlámina de la esmectita.
- ✓ Las variaciones en los espaciados basales de la esmectita se correlacionan con la humedad de la bentonita y están asociados al número de capas de agua que se introducen en la interlámina de estos minerales. La bentonita FEBEX, para un mismo valor de humedad, exhibe una mayor entrada de capas de agua que la que presenta la bentonita MX-80 (excepto para las succiones más bajas), lo cual se asocia con el mayor contenido de cationes divalentes en la primera. Mientras que, los espaciados basales de la bentonita MX-80 completamente saturada muestran valores mayores que los de la FEBEX, en este caso debido a la presencia de sodio como catión principal en la primera, lo que además justifica la mayor presión de hinchamiento que desarrolla esta bentonita al saturarse.
- ✓ Ocasionalmente, el incremento de la humedad en la bentonita no implica una modificación inmediata del espaciado basal. Se ha observado que el agua en los poros de la bentonita compactada no entra ordenadamente en la microporosidad hasta completar ésta y de ahí hacia los poros progresivamente de mayor tamaño hasta saturarse, sino que entra en la red de poros requiriendo tiempo para su reordenación, dependiendo de factores como puede ser la densidad seca y el grado de saturación.
- ✓ La distribución de los distintos tamaños de poros de la bentonita MX-80 es más homogénea que la de la FEBEX, hecho que no se atribuye a las diferencias en la mineralogía entre ambas, sino al tamaño y clasificación de los granos (resultante del procesado en fábrica) a partir de los cuales se compactan las muestras, más finos y homogéneos en el caso de la MX-80. Esta compactación afecta sólo a los macroporos, por lo que los porcentajes de estos en la bentonita son los que condicionan la densidad seca de ésta durante su compactación. De la misma forma, los procesos de hidratación de la bentonita modifican los porcentajes de los distintos rangos de poros, en general reduciendo el porcentaje de mesoporos y especialmente el de los macroporos, más notoriamente cuanto mayor es el grado de saturación. La densidad seca también parece ser un condicionante de cómo se modifica la porosidad con la hidratación, siendo más marcado su efecto cuanto más altos son los valores de densidad.



- ✓ Debido a la presión de hinchamiento que se genera en valores altos de saturación de las bentonitas compactadas, parece ser que los poros en el rango de la mesoporosidad ven reducido su tamaño, si bien parece ser un proceso reversible.

### 7.2.3 Geoquímica

- ✓ Las variaciones en la composición del agua de poro de la bentonita, del complejo de cambio de la interlámina de la esmectita y la disolución/precipitación de distintas fases minerales están interrelacionadas entre sí, y a su vez se ven afectadas por la cantidad de agua, la migración de esta a través de la barrera y la temperatura.
- ✓ El tratamiento termo-hidráulico en la bentonita MX-80 compactada causa un incremento del  $\text{Ca}^{2+}$  presente en las sales solubles respecto a la muestra de partida y a su vez como catión de cambio en la interlámina, fenómeno atribuido a la disolución del yeso por la mayor cantidad de agua presente en los poros. El incremento del  $\text{Ca}^{2+}$  en las sales disueltas, así como el aumento del pH y la temperatura en la zona del calentador, favorecería la precipitación de calcita en las proximidades de éste.
- ✓ En el caso del  $\text{Mg}^{2+}$ , sus variaciones en función de la duración del ensayo son más heterogéneas, tanto en las sales solubles, así como catión intercambiable. Esto puede deberse, además de a los fenómenos de disolución/precipitación determinados en otros cationes, a la entrada de este catión ocupando posiciones en la capa octaédrica de la esmectita, dado que se ha observado una tendencia en la estructura de la esmectita a pasar de capas dioctaédricas a trioctaédricas con la mayor duración del tratamiento termo-hidráulico aplicado.
- ✓ Respecto al comportamiento del  $\text{Na}^+$ , se produce un incremento de este catión en las sales solubles a la vez que disminuye su concentración como catión de cambio. Este es reemplazado principalmente por el  $\text{Ca}^{2+}$ . Este intercambio de  $\text{Na}^+$  por  $\text{Ca}^{2+}$  en la interlámina se ve favorecido por la temperatura aplicada en los ensayos además de por la presencia de agua, la cual es necesaria para que ocurra el cambio.
- ✓ Todos los iones solubilizados en el agua de poro son movilizados durante el tratamiento termo-hidráulico en mayor o menor medida hacia las zonas más calientes a favor del flujo de agua en la columna, siendo las sales más móviles el  $\text{Cl}^-$  y el  $\text{Na}^+$ . En general las mayores concentraciones de sales solubles se dan en las zonas próximas al calentador, que a su vez son las menos hidratadas, lo cual revela que el frente de hidratación alcanza las zonas calientes, pero que a su vez existe un proceso de evaporación y movilización de agua en fase vapor hacia zonas más frías. Es decir, una

celda de convección que posibilita la acumulación de fases solubles cerca del calentador.

- ✓ Respecto a la capacidad de intercambio catiónico, el tratamiento termo-hidráulico llevado a cabo redujo ligeramente su valor en la bentonita MX-80 en periodos cortos, fenómeno que se vio revertido con una mayor duración del ensayo. La misma tendencia se reflejó en la suma de los cationes intercambiables.
- ✓ En esta tesis se ha propuesto una nueva metodología para la determinación de la composición del agua de poro mediante el software de modelización geoquímica PHREEQC. Dicha determinación se realiza a partir de los valores medidos para las sales solubles. Los resultados del agua de poro calculados mediante dicha metodología indican que dicha agua de poro sufre importantes cambios asociados al tratamiento termo-hidráulico. En el tiempo de duración de los ensayos termo-hidráulicos el agua de poro de la muestra de partida, que corresponde a un tipo bicarbonatada sódica, evolucionó a sulfatada sódica en las zonas hidratadas próximas a la saturación y a un agua de tipo clorurada sódica en las secciones más deshidratadas. Todo esto debido a la movilización de las sales a favor del flujo de hidratación, así como al gradiente de humedad que genera el tratamiento termo-hidráulico descritos en los puntos anteriores.
- ✓ Los valores de composición del agua de poro calculados mediante la metodología propuesta en esta tesis coinciden adecuadamente con resultados obtenidos en ensayos in situ, determinados a partir del análisis de agua extraída mediante squeezing, por lo que apoyan la idoneidad de la metodología aquí propuesta, siendo más sencilla de llevar a cabo y particularmente adecuada en aquellas muestras de bentonita con bajas humedades en las que no se puede realizar la extracción del agua de poro mediante métodos mecánicos convencionales como el squeezing.
- ✓ Se evaluaron dos metodologías para llevar a cabo los análisis de sales solubles (SS1 y SS2) y de cationes intercambiables (CI1 y CI2) con el fin de determinar las más idóneas para la realización de tales determinaciones. Finalmente, la comparación de los resultados de las metodologías de análisis empleadas mostró notables diferencias, específicamente las relativas a las sales solubles. Los resultados mostraron valores de  $Mg^{2+}$  muy dispares entre las metodologías SS1 y SS2. El análisis de los resultados reveló que las diferencias venían dadas por las técnicas de análisis empleadas. Mientras que en la metodología SS1 se realizaron las medidas de los distintos iones mediante un cromatógrafo iónico, las mediciones del magnesio en la metodología SS2 se llevaron a cabo con un ICP-MS. En base a esto se llegó a la conclusión de que el tratamiento ácido

al que se somete a los extractos acuosos antes de realizar la medición con esta última técnica causó que los coloides de esmectita presentes en la solución, los cuales habían pasado a través de la malla del filtro debido a su pequeño tamaño, se disolvieran incrementando así el valor del  $\text{Mg}^{2+}$  y dando valores mayores al correspondiente a las sales solubles. A raíz de esta observación y mediante la comparación de los contenidos de magnesio, silicio, hierro y aluminio obtenidos con la metodología SS2, se pudo calcular la concentración de coloides en las distintas secciones de la columna de bentonita. Por tanto, se considera que la realización y comparación de los resultados obtenidos mediante ambas metodologías en las muestras a analizar es conveniente, dado que es de interés conocer tanto la composición de las sales solubles como el contenido en coloides presente.

### 7.2.4 Mineralogía

- ✓ La disolución coloidal de la esmectita en la bentonita MX-80 se ve favorecida por el incremento de la humedad, ya que esta disolución se observa en mayor medida en las zonas más hidratadas de las columnas, jugando un papel importante en el desarrollo de ésta su cinética, ya que el aumento de la duración del proceso termo-hidráulico también incrementa los porcentajes de disolución coloidal. Los procesos de disolución coloidal podrían relacionarse con la entrada de un alto número de capas de agua en la interlámina de la esmectita, pudiendo dar lugar a una delaminación y separación de capas individuales de estas partículas. Por otro lado, a diferencia de lo observado en la distribución de las sales solubles, no se estima que los coloides tengan una movilidad importante a favor del flujo de agua inyectada.
- ✓ El incremento natural de la salinidad del agua de poro de la bentonita en un AGP, así como los procesos de intercambio de  $\text{Na}^+$  por  $\text{Ca}^{2+}$  en la interlámina de la esmectita que han sido observados en este trabajo y en numerosos más, podrían ser procesos favorables para reducir la posible formación de partículas coloidales de esmectita.
- ✓ Por su parte, los análisis mineralógicos mostraron una pequeña disminución del porcentaje de esmectita respecto al valor inicial en la MX-80 tras ser sometida a ensayos termo-hidráulicos, más notable en las zonas más hidratadas de las columnas y en el ensayo más largo. Y asociado a ésta, un incremento relativo del resto de minerales presentes en la bentonita. Este fenómeno podría estar relacionado con los procesos observados de disolución coloidal de la esmectita, si bien no parece ser la única causa del mismo.

- ✓ El porcentaje de illita interestratificada en el interestratificado I/S que constituye la bentonita MX-80 aumentó con el tratamiento termo-hidráulico hacia la zona de hidratación de ambas columnas, y en mayor medida en el ensayo de mayor duración, lo cual podría deberse parcialmente a la disolución coloidal preferente de las capas de esmectita en el interestratificado, haciendo que aumente relativamente el porcentaje de illita con la disminución de la esmectita. No se considera, por otro lado, que las variaciones de  $K^+$  como catión de cambio observadas en la interlámina justifiquen estas modificaciones en el interestratificado I/S.

### 7.2.5 Curva de retención

- ✓ Los análisis de la curva de retención de agua muestran que la capacidad de retención de la bentonita FEBEX es superior que la de MX-80, debido a la mayor energía de hidratación que presentan los cationes divalentes frente a los monovalentes, lo cual se asocia también con los diferentes espaciados basales observados en ambas.
- ✓ La humedad a la cual las bentonitas estudiadas se equilibran con la succión es independiente de la densidad seca que presentan para valores de succión por encima de cierto umbral, sobre el cual la relación succión/humedad estaría condicionada por el rango de tamaños de poro inferiores a los mesoporos. Por debajo de este umbral de succión, la densidad seca sí influye en la humedad que retiene la bentonita, estando condicionada en este caso por el volumen de los macroporos existente. En el caso de la bentonita MX-80, ese valor de succión que limita la relación advertida entre la curva de retención y la densidad seca es mayor que para la bentonita FEBEX. Esta diferencia entre ambas bentonitas podría asociarse a la presión de hinchamiento de las mismas. La mayor presión de hinchamiento al saturarse generada por la bentonita MX-80 causaría un mayor cierre de la mesoporosidad, confiriendo a ésta valores de tamaño de poro más pequeños y de ahí que el valor de succión condicionado por esta porosidad sea mayor. Además, cuanto mayor es la densidad seca de la bentonita más alta es su presión de hinchamiento, lo cual podría asociarse con el mayor valor de entrada de aire requerido para materiales con mayor densidad seca. Por otra parte, esta variación en el tamaño de los mesoporos a causa de la presión de hinchamiento sería reversible tras la recuperación de valores de humedad más bajos.

### 7.2.6 Generales

- ✓ Los cambios mencionados en la mineralogía y química debidos al tratamiento termo-hidráulico no causaron una merma en la capacidad de hinchamiento ni en la capacidad

de sellado de la bentonita. En general, ninguno de los efectos observados de los tratamientos termo-hidráulicos en la bentonita MX-80 en las etapas iniciales son indicativos de que este material sea descartable como barrera de ingeniería en un AGP.

- ✓ A pesar de las diferencias existentes entre los ensayos termo-hidráulicos aquí presentados y los ensayos a gran escala, como las pérdidas de calor, escapes de vapor, etc., el empleo de celdas para estos ensayos a escalas intermedias de tamaños decimétricos, como las TBT y CG3, resultan de extrema utilidad dada su facilidad de ejecución y mantenimiento, así como un costo reducido en comparación con los ensayos in situ. Los resultados obtenidos a partir de éstas son claramente correlacionables con los que se consiguen en ensayos a escala real.
- ✓ La combinación de ensayos y metodologías empleadas en el desarrollo de los estudios realizados para esta tesis han permitido obtener información de utilidad acerca del comportamiento de las bentonitas MX-80 y FEBEX como material de barrera en almacenamientos de residuos y su viabilidad como tal, aportando datos cuantitativos que pueden ser empleados en la realización de modelos geoquímicos y termo-hidro-mecánicos del comportamiento a largo plazo de la barrera de ingeniería de un AGP.



### 7.3 Contribuciones realizadas y enfoques para futuros trabajos

Para la realización de los estudios que han dado lugar a esta tesis se han llevado a cabo una serie de procedimientos experimentales que permiten simular las condiciones propias de un AGP, como son la temperatura, la hidratación y el confinamiento que afectan a la barrera de ingeniería, así como otros que facilitan el estudio de determinadas propiedades de la bentonita. En general los aportes del presente trabajo son de tipo metodológico, experimental y conceptual.

Como contribuciones más novedosas realizadas en este trabajo con relación a las metodologías aplicadas, cabe destacar el desarrollo de una sistemática alternativa para estimar la composición química del agua de poro a partir de las sales solubles y el software computacional PHREEQC.

También la metodología empleada para la determinación del contenido en partículas coloidales en disolución en las bentonitas compactadas sometidas a tratamientos termo-hidráulicos.

Dentro de los aportes experimentales se destaca la realización de ensayos termo-hidráulicos a escala intermedia con la bentonita MX-80. Existen diversos trabajos en los que este tipo de ensayos han sido realizados con la bentonita FEBEX, sin embargo, no se han encontrado trabajos que reporten estos ensayos en bentonita MX-80. Además, los parámetros de temperatura aplicados en estas pruebas son más elevados que los realizados en otros ensayos termo-hidráulicos con este material, lo que permitió explorar el comportamiento de dicha bentonita en rangos de temperatura no evaluados anteriormente.

En particular, se han aportado nuevos datos en procesos puntuales asociados al campo del estudio de la viabilidad de las bentonitas MX-80 y FEBEX como materiales de sellado en un AGP, por ejemplo, el efecto del tratamiento termo-hidráulico en propiedades como la presión de hinchamiento, conductividad térmica, humedad, densidad seca, etc. y la evolución temporal en dichos aspectos.

El estudio realizado de la microestructura de la bentonita compactada ha ayudado a mejorar el conocimiento sobre la relación de los distintos tipos de porosidad en correspondencia con el proceso de compactación, así como cuando este material sufre alteraciones en su humedad en condiciones de confinamiento.

Se han reconocido diversos procesos de interacción química entre el agua presente en los poros de la bentonita y la mineralogía de esta, como reacciones de disolución, precipitación, formación de coloides e intercambio catiónico, que apoyan y complementan el conocimiento actual de los mismos en el campo del estudio de la bentonita como barrera de ingeniería en un AGP.

Se han evaluado los efectos en la retención de agua de las bentonitas de la densidad seca que éstas presentan, en relación con la microestructura del material compactado, aportando nuevas ideas al respecto del proceso que tiene lugar.

Se mencionan a continuación una breve recopilación de sugerencias para dar continuidad a las líneas de investigación desarrolladas en esta tesis con el fin de implementar una mejora del conocimiento adquirido sobre el comportamiento de la bentonita como material de sellado conformando la barrera de ingeniería en el contexto de un AGP.

- ✓ Continuar explorando el comportamiento de la bentonita MX-80 en ensayos termo-hidráulicos a escala intermedia equivalentes a los TBT realizados, aproximando las condiciones de inicio de un nuevo ensayo a las de la saturación que presentó la columna de bentonita en el ensayo de 1500 días, ampliando a su vez el rango de duración de este con el fin de mejorar el conocimiento acerca de la evolución termo-hidro-mecánica y química del material. Para ello sería de importancia mejorar el diseño de las celdas TH para evitar la evaporación de agua al exterior y su deformación, con el fin de ajustarse más a las condiciones reales de un almacenamiento.
- ✓ Evaluar en profundidad los agentes causantes de la disolución coloidal observada en la bentonita MX-80.
- ✓ Determinar si tienen lugar los mismos procesos de disolución coloidal debidos al tratamiento termo-hidráulico en la bentonita FEBEX.
- ✓ Revisar y refinar el procedimiento de cálculo de la composición química del agua de poro a partir del software PHREEQC, así como los parámetros de dicho software que vienen integrados por defecto en las bases de datos, como pueden ser los coeficientes de actividad de las especies minerales.
- ✓ Analizar el efecto de las presiones hinchamiento sobre la mesoporosidad y por ende en la curva de retención de agua de la bentonita. El presente trabajo sugiere que este efecto sería mayor en muestras de mayor densidad por la mayor presión de hinchamiento, por lo que habría que confirmar estas observaciones.

- ✓ Completar los estudios microestructurales realizados en ambas bentonitas compactadas mediante técnicas como microscopía electrónica, tomografía computarizada de alta resolución, etc.

**Bibliografía**

- AENOR (1952). UNE 7045:1952. Determinación de la porosidad de un terreno.
- AENOR (1993). UNE 103-300-93. Determinación de la humedad de un suelo mediante secado en estufa.
- Abootalebi, P. y Siemens, G. (2017). Thermal properties of engineered barriers for a Canadian deep geological repository. *Canadian Geotechnical Journal*, 55(6), 759-776.
- Åkesson, M. (2006). Temperature Buffer Test. Evaluation modelling-Field test: IPR-06-10, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Åkesson, M. (2012). Temperature buffer test. Final report (No. SKB-TR--12-04) (pp. Medium: ED; Size: 44 page(s)): Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Alonso, E.E., Gens, A. y Hight, D.W. (1987). Special problem soils, General Report. Paper presented at the Proc. 9th European Conf. SMFE.
- Arifin, Y.F. (2008). Thermo-Hydro-Mechanical Behaviour of Compacted Bentonite-Sand Mixtures: An experimental study. . Phd Thesis. Bauhaus-University Weimar. 198 pp.
- Armstrong, A.K., Snively Jr, Parke D. y Addicott, W.O. (1980). Porosity evolution of upper Miocene reefs, Almeria Province, southern Spain. *AAPG Bulletin*, 64(2), 188-208.
- Arribas, A., Cunningham, C. G., Rytuba, J. J., Rye, R. O., Kelly, W. C., Podwysocki, M. H., . . . Tosdal, R. M. (1995). Geology, geochronology, fluid inclusions, and isotope geochemistry of the Rodalquilar gold alunite deposit, Spain. *Economic Geology*, 90(4), 795-822.
- Astudillo, J., del Olmo, C., Rivas, P., Martín, P.L., Villar, M.V., Pérez del Villar, L., . . . Lajudie, A. (1993). Field test for the demonstration of the emplacement feasibility of clay buffer material as engineered barrier in crystalline formation (Volume 3). Development of the industrial manufacturing processes and field validation of the buffer material concept. Development of the industrial manufacturing processes and field validation of the buffer material concept. *Nuclear Science and Technologies. EUR*, 15692(3).

- Astudillo, J. (2001). El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. ENRESA, Madrid.
- Bailey, S.W. (1986). Report of the AIPEA nomenclature committee. Supplement to AIPEA Newsletter, 22.
- Barahona, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Spain. Granada University. Ph. D. Thesis. 398p.
- Bárcena, I., Fuentes-Cantillana, J. L. y García-Siñeriz, J. L. (2003). Dismantling of the heater 1 at the FEBEX in situ test (ENRESA--09/03) (pp. 144). Spain.
- Benrhaim, H., Tessier, D. y Pons, Ch. H. (1986). Comportement hydrique et evolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques. Clay minerals, 21(1), 9-29.
- Birle, E., Heyer, D. y Vogt, N. (2008). Influence of the initial water content and dry density on the soil–water retention curve and the shrinkage behavior of a compacted clay. Acta Geotechnica, 3(3), 191.
- Blackmore, A.V. y Miller, R.D. (1961). Tactoid Size and Osmotic Swelling in Calcium Montmorillonite 1. Soil Science Society of America Journal, 25(3), 169-173.
- Blanc, P., Vieillard, P., Gailhanou, H. y Gaboreau, S. (2013). Thermodynamics of clay minerals. In Developments in clay science (Vol. 5, pp. 173-210). Elsevier.
- Bai, K. y Kim, T. W. (2017). Improving thermal conductivity and fluid loss properties of grouting materials: New mixed grout granules of bentonites and sands.
- Bordet, P. (1985). Le volcanisme Miocène des Sierras de Gata et de Carboneras, Espagne du Sud-Est: Institut géologique Albert de Lapparent.
- Börjesson, L., Hökmark, H. y Karnland, O. (1988). Rheological properties of sodium smectite clay: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B. (2002). Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modelling: Paul Scherrer Inst.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B. (2003). Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite. Journal of Contaminant Hydrology, 61(1-4), 329-338.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B. (2009). Experimental and modelling studies on the pH buffering of MX-80 bentonite porewater. Applied Geochemistry, 24(3), 419-425.



- Bradley, W.F. y Grim, R.E. (1961). Mica clay minerals. The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Mineralogical Society, London, 208-241.
- Braga, J.C. y Martín, J.M. (2003). La Cuenca de Almería-Níjar. Geología del entorno árido almeriense(Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía), 21-95.
- Bremer, J. M. (2016). Stratigraphy and Sedimentology of the Cretaceous Mowry Shale in the Northern Bighorn Basin of Wyoming: Implications for Unconventional Resource Exploration and Development.
- Byers, C. W. y Larson, D. W. (1979). Paleoenvironments of Mowry Shale (Lower Cretaceous), Western and Central Wyoming: GEOLOGIC NOTES. AAPG Bulletin, 63(3), 354-361.
- Caballero, E., De Cisneros, C.J., Huertas, F.J., Huertas, F., Pozzuoli, A. y Linares, J. (2005). Bentonites from Cabo de Gata, Almeria, Spain: a mineralogical and geochemical overview. Clay Minerals, 40(4), 463-480.
- Caballero, E., Reyes, E., Linares, J. y Huertas, F. (1985). Hydrothermal solutions related to bentonite genesis, Cabo de Gata region, Almería, SE Spain. Mineralogy and Petrography Acta, 29, 187-196.
- Cadrin, A.A.J., Kyser, T.K., Caldwell, W.G.E. y Longstaffe, F.J. (1996). Isotopic and chemical compositions of bentonites as paleoenvironmental indicators of the Cretaceous Western Interior Seaway. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 119(3-4), 301-320.
- Campos, G. y Villar, M.V. (2018). Water retention curves of bentonite samples of the FEBEX Dismantling Project (FEBEX-DP). Informe Técnico CIEMAT 1432. Madrid, 44 pp.
- Casciello, E., Cosgrove, J. W., Cesarano, M., Romero, E., Queralt, I. y Vergés, J. (2011). Illite-smectite patterns in sheared Pleistocene mudstones of the Southern Apennines and their implications regarding the process of illitization: A multiscale analysis. Journal of Structural Geology, 33(11), 1699-1711.
- Cases, J.M., Bérend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F. y Poirier, J.E. (1992). Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. Langmuir, 8(11), 2730-2739.
- Cases, J.M., Bérend, I., François, M., Uriot, L.P., Michot, L.J. y Thomas, F. (1997). Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic

- montmorillonite: 3. The Mg <sup>2+</sup>, Ca <sup>2+</sup>, Sr <sup>2+</sup> and Ba <sup>2+</sup> exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*, 45(1), 8-22.
- Cerato, A. B. y Lutenecker, A. J. (2002). Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method. *Geotechnical Testing Journal*, 25(3), 315-321.
- Cifelli, F., Mattei, M. y Porreca, M. (2008). New paleomagnetic data from Oligocene–upper Miocene sediments in the Rif chain (northern Morocco): insights on the Neogene tectonic evolution of the Gibraltar arc. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 113(B2).
- Comas, M.C., Platt, J.P., Soto, J.I. y Watts, A.B. (1999). 44. The origin and tectonic history of the Alboran Basin: insights from Leg 161 results. Paper presented at the Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results.
- Conticelli, S., Guarnieri, L., Farinelli, A., Mattei, M., Avanzinelli, R., Bianchini, G., . . . Prelević, D. (2009). Trace elements and Sr–Nd–Pb isotopes of K-rich, shoshonitic, and calc-alkaline magmatism of the Western Mediterranean Region: genesis of ultrapotassic to calc-alkaline magmatic associations in a post-collisional geodynamic setting. *Lithos*, 107(1), 68-92.
- Cuadros, J, Huertas, F., Delgado, A. y Linares, J. (1994). Determination of hydration (H<sub>2</sub>O-) and structural (H<sub>2</sub>O+) water for chemical analysis of smectites. application to Los Trancos smectites, Spain. *Clay Minerals*, 29, 297-300.
- Cuadros, J. (2006). Modeling of smectite illitization in burial diagenesis environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16), 4181-4195.
- Cuevas, J., Villar, M. V., Fernández, A. M., Gómez, P. y Martín, P. L. (1997). Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration. *Applied Geochemistry*, 12(4), 473-481.
- Cui, Y. J. (2017). On the hydro-mechanical behaviour of MX-80 bentonite-based materials. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 9(3), 565-574.
- Carretero León, M. I., & Pozo Rodríguez, M. (2007). *Mineralogía aplicada: salud y medioambiente*. María Isabel Carretero León, Manuel Pozo q Rodríguez Madrid [etc.]: Thomson-Paraninfo, DL.
- Cunningham, C.G., Arribas, A. y Rytuba, J.J. (1990). Mineralized and unmineralized calderas in Spain; Part I, evolution of the Los Frailes Caldera. *Mineralium Deposita*, 25(1), S21-S28.

- Cho, W.J., Lee, J.O. y Chun, K.S. (1999). The temperature effects on hydraulic conductivity of compacted bentonite. *Applied clay science*, 14(1-3), 47-58.
- Cho, W.J., Lee, J.O. y Kang, C.H. (2000). Influence of temperature elevation on the sealing performance of a potential buffer material for a high-level radioactive waste repository. *Annals of Nuclear Energy*, 27(14), 1271-1284. doi: [https://10.1016/S0306-4549\(99\)00124-3](https://10.1016/S0306-4549(99)00124-3)
- Davis, J. A. y Kent, D.B. (1990). Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 23(1), 177-260.
- Davis, J. C. (1970). Petrology of cretaceous Mowry shale of Wyoming. *AAPG Bulletin*, 54(3), 487-502.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J. (1962). *Rock-forming minerals. Sheet Silicates*, vol. 3: London: Longman.
- Delage, P. (2018). Micro-Macro Effects in Bentonite Engineered Barriers for Radioactive Waste Disposal. Paper presented at the The International Congress on Environmental Geotechnics (pp. 61-80). Springer, Singapore.
- Delgado, A. (1986). Influencia de las trayectorias de las tensiones de las arcillas expansivas y de los suelos colapsables en el laboratorio y en el terreno. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
- Delgado Huertas, A. (1993). Estudio isotópico de los procesos diagenéticos e hidrotermales relacionados con la génesis de bentonitas (Cabo de Gata, Almería).
- Delgado Huertas, A., Bustillo, M. y Reyes, E. (1994). Depósitos silíceos hidrotermales asociados con bentonitas de la región volcánica de cabo de Gata: tipología y estudio isotópico.
- Derjaguin, B. V., Karasev, V. V. y Khromova, E. N. (1986). Thermal expansion of water in fine pores. *J. Colloid Interface Sci.* 109, No. 2, 586–587.
- Doblas, M. y Oyarzun, R. (1989). Neogene extensional collapse in the western Mediterranean (Betic-Rif Alpine orogenic belt): Implications for the genesis of the Gibraltar Arc and magmatic activity. *Geology*, 17(5), 430-433.
- Dohrmann, R., Olsson, S., Kaufhold, S. y Sellin, P. (2013). Mineralogical investigations of the first package of the alternative buffer material test–II. Exchangeable cation population rearrangement. *Clay Minerals*, 48(2), 215-233.
- Dixon, D.A. (2000). Porewater salinity and the development of swelling pressure in

- bentonite-based buffer and backfill materials. Posiva Report 2000–04. (pp. 52): Posiva Oy. Helsinki, Finland.
- Dueck, A. (2004). Hydro-mechanical properties of a water unsaturated sodium bentonite. Tesis Doctoral. Division of Soil Mechanics Foundation Engineering. Lund Institute of Technology. Lund University. Lund. 250 pp.
- Dufey, J. E. y Banin, A. (1979). Particle Shape and Size of Two Sodium Calcium Montmorillonite Clays 1. Soil Science Society of America Journal, 43(4), 782-785.
- Duggen, S., Hoernle, K., Klügel, A., Geldmacher, J., Thirlwall, M., Hauff, F., . . . Oates, N. (2008). Geochemical zonation of the Miocene Alborán Basin volcanism (westernmost Mediterranean): geodynamic implications. Contributions to Mineralogy and Petrology, 156(5), 577.
- Elzea, J.M. y Murray, H.H. (1990). Variation in the mineralogical, chemical and physical properties of the Cretaceous Clay Spur bentonite in Wyoming and Montana (USA). Applied Clay Science, 5(3), 229-248.
- ENRESA (1995). Almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad (AGP): Diseños conceptuales genéricos. ENRESA--11/95 Publicación Técnica ENRESA (pp. 105). Madrid.
- ENRESA (1997). Etapa preoperacional informe de síntesis. PUBLICACION-TECNICA-09/97 (pp. 189).
- ENRESA (1998). FEBEX. Bentonite: origin, properties and fabrication of blocks. Publicación Técnica ENRESA 4/98. Madrid. 146 pp.
- ENRESA (2000). FEBEX Project. Full-scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high level radioactive waste in crystalline host rock. Final Report. Publicación Técnica ENRESA 1/2000, Madrid, 354 pp.
- ENRESA (2006). FEBEX: Full-scale Engineered Barriers Experiment: Updated Final Report 1994-2004 (Madrid ed. Vol. 05-0/2006): ENRESA.
- Everett, D.H. (1972). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Pure and Applied Chemistry, 31(4), 577-638.
- Fernández-Soler, J. M. (1992). El volcanismo calco-alcalino de Cabo de Gata (Almería). Estudio volcanológico y petrológico. PhD Thesis, Universidad de Granada.

- Fernández, A. M. (2003). Caracterización y modelización del agua intersticial de materiales arcillosos estudio de la bentonita de Cortijo de Archidona. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- Fernández, A. M., Baeyens, B., Bradbury, M. H. y Rivas, P. (2004). Analysis of the porewater chemical composition of a Spanish compacted bentonite used in an engineered barrier. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 29(1), 105-118.
- Fernández, A. M. y Rivas, P. (2005). Analysis and distribution of waters in the compacted FEBEX bentonite: pore water chemistry and adsorbed water properties. *Advances in understanding engineered clay barriers*, 257-275.
- Fernández, A. M. y Villar, M. V. (2010). Geochemical behaviour of a bentonite barrier in the laboratory after up to 8 years of heating and hydration. *Applied Geochemistry*, 25(6), 809-824.
- Fernández, A. M., Sánchez-Ledesma, D.M., Melón, A., Robredo, L.M., Rey, J.J., Labajo, M., . . . González, A.E. (2018). Thermo-hydro-chemical (THC) Behaviour of a Spanish Bentonite after Dismantling of the FEBEX in Situ Test at the Grimsel Test Site. FEBEX-DP Project. Nagra Working Report NAB, 16-25.
- Fernández, A. M., Kaufhold, S., Sánchez-Ledesma, D. M., Rey, J. J., Melón, A., Robredo, L. M., Fernández, S., Labajo, M. A. y Clavero, M. A. (2018). Evolution of the THC conditions in the FEBEX in situ test after 18 years of experiment: Smectite crystallochemical modifications after interactions of the bentonite with a C-steel heater at 100° C. *Applied geochemistry*, 98, 152-171.
- Ferrari, A., Manca, D. y Laloui, L. (2018). Hydro-chemo-mechanical behavior of a sand/bentonite mixture upon wetting paths (No. CONF). HKGES.
- Filipská, P., Zeman, J., Všíanský, D., Honty, M. y Škoda, R. (2017). Key processes of long-term bentonite-water interaction at 90 C: mineralogical and chemical transformations. *Applied Clay Science*, 150, 234-243.
- Fuster, J.M., Aguilar, M.J. y García, A. (1965). Las sucesiones volcánicas en la zona del Pozo de los Frailes dentro del vulcanismo cenozoico del Cabo de Gata (Almería). *Estudios Geológicos*, 21, 199-222.
- Galán, E. y Ferrero, A. (1982). Palygorskite-sepiolite clays of Lebrija, southern Spain. *Clays and Clay Minerals*, 30(3), 191-199.



- Galunin, E., Alba, M. D., Santos, M. J., Abrão, T. y Vidal, M. (2011). Examination of competitive lanthanide sorption onto smectites and its significance in the management of radioactive waste. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2), 1930-1941. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.098>
- Gao, Y. y Sun, D. A. (2017). Soil-water retention behavior of compacted soil with different densities over a wide suction range and its prediction. *Computers and Geotechnics*, 91, 17-26.
- Garitte, B., Shao, H., Wang, X. R., Nguyen, T. S., Li, Z., Rutqvist, J., ... & Feng, X. T. (2017). Evaluation of the predictive capability of coupled thermo-hydro-mechanical models for a heated bentonite/clay system (HE-E) in the Mont Terri Rock Laboratory. *Environmental Earth Sciences*, 76(2), 64.
- Gatabin, C. y Guillot, W. (2006). TBT\_3 mock-up test. Final report. Technical Data Report, NT DPC: SCCME 06-345-A, CEA, Saclay.
- Gómez-Espina, R.** y Villar, M. V. (2010). Modificaciones en la bentonita MX-80 compactada sometida a tratamiento termo-hidráulico. *Informes Técnicos CIEMAT 1199*. 35 pp.
- Gómez-Espina, R.** y Villar, M. V. (2013). Geochemical and Mineralogical Changes in Compacted MX-80 Bentonite Submitted to Heat and Water Gradients. *Informes Técnicos CIEMAT 1290*. 90 pp.
- Gómez-Espina, R.** y Villar, M. V. (2015). Effects of heat and humidity gradients on MX-80 bentonite geochemistry and mineralogy. *Applied Clay Science*, 109, 39-48. doi: <https://10.1016/j.clay.2015.03.012>
- Goudarzi, R., Aakesson, M. y Hoekmark, H. (2008). Aespoe Hard Rock Laboratory. Temperature Buffer Test. Sensors data report (Period 030326-080701) Report No: 12: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Grim, R. E. (1953). *Clay mineralogy*: Mcgraw-Hill Book Company, Inc; New York; Toronto; London.
- Grim, R. E. (1962). *Applied clay mineralogy*. New York: McGraw-Hill.
- Grim, R. E. y Guven, N. (1978). Bentonites-geology, mineralogy, properties, and uses The history of the development of clay mineralogy. *Clays Clay Minerals* (Vol. 36, pp. 97-101).
- Gutiérrez-Rodrigo, V. (2018). Transporte de gas en materiales de barrera. (Tesis doctoral), Universidad Complutense de Madrid.

- Güven, N. (1988). Smectites. Hydrous phyllosilicates (exclusive mica). Reviews in Mineralogy, 19, 497-599.
- Güven, N., Low, P., J., Mitchell., Sposito, G. y van Olphen, H. (1992). Clay-water interface and its rheological implications: Clay Minerals Society.
- Hassan, M. S., Villieras, F., Gaboriaud, F. y Razafitianamaharavo, A. (2006). AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates. Journal of Colloid and Interface Science, 296(2), 614-623.
- Hoffmann, C., Alonso, E.E. y Romero, E. (2007). Hydro-mechanical behaviour of bentonite pellet mixtures. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 32(8-14), 832-849.
- Hökmark, H. y Fälth, B. (2003). Temperature Buffer Test: Predictive modelling programme. In C. Technology (Ed.), (Vol. Rev 3, pp. 27).
- Hökmark, H., Ledesma, A., Lassabatere, T., Fälth, B., Börgesson, L., Robinet, J.C., . . . Sémété, P. (2007). Modelling heat and moisture transport in the ANDRA/SKB temperature buffer test. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 32(8-14), 753-766.
- Holmboe, M., Wold, S. y Jonsson, M. (2012). Porosity investigation of compacted bentonite using XRD profile modeling. Journal of Contaminant Hydrology, 128(1-4), 19-32.
- Horseman, S.T., Higgo, J.J.W., Alexander, J. y Harrington, J.F. (1996). Water, gas and solute movement through argillaceous media. Nuclear Energy Agency Rep. CC-96/1. OECD, Paris.
- Hueckel, T. A. (1992). Water–mineral interaction in hygromechanics of clays exposed to environmental loads: a mixture-theory approach. Canadian Geotechnical Journal, 29(6), 1071-1086.
- Huertas, F. , Caballero, E. , Jimenez de Cisneros, C. y Linares, J. (2002). Propiedades físico-químicas de la bentonita. Efectos de los cationes de cambio. . Estación Experimental del Zaidín. ENRESA Report: 70-ZAI-L-5-09.
- Idiart, A. y Pękala, M. (2016). Models for Diffusion in Compacted Bentonite: Svensk Kärnbränslehantering AB/Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
- IGME (1983a). Mapa geológico de España 1:50000, Almería 1045.
- IGME (1983b). Mapa geológico de España 1:50000, Carboneras 1046. .
- IGME (1983c). Mapa geológico de España 1:50000, El Cabo de Gata 1059. .

- IGME (1983d). Mapa geológico de España 1:50000, Pozo de los Frailes 1060.
- Järvinen J., Matusiewicz M. y Itälä A. (2016) The composition of pore water in compacted MX-80 bentonite. *Clay Minerals*, 51, 173–187.
- Kaufhold, S. y Dohrmann, R. (2009). Stability of bentonites in salt solutions| sodium chloride. *Applied clay science*, 45(3), 171-177.
- Kaufhold S. y Dohrmann R. (2016). Distinguishing between more and less suitable bentonites for storage of high-level radioactive waste. *Clay Minerals*, 51(2), 289–302.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R. y Ufer, K. (2016). Interaction of magnesium cations with dioctahedral smectites under HLRW repository conditions. *Clays and Clay Minerals*, 64(6), 743-752.
- Keeling, P.S. (1961). The examination of clays by IL/MA. *Trans. Brit. Ceram. Soc*, 60, 217-244.
- Keto, P. (2000). Bentonite deposits as a natural analogue to long-term barriers in a final repository of nuclear waste: Helsinki Univ. of Technology.
- King, F., Hall, D. S. y Keech, P. G. (2017). Nature of the near-field environment in a deep geological repository and the implications for the corrosion behaviour of the container. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 52(sup1), 25-30.
- Kiviranta, L. y Kumpulainen, S. (2011). Quality control and characterization of bentonite materials: Posiva Oy.
- Kristensson, O. y Börgesson, L. (2015). Canister Retrieval Test Final report. SKB Technical (pp. 79).
- Kumpulainen S., Kiviranta L. y Korkeakoski P. (2016). Long-term effects of Fe-heater and Äspö groundwater on smectite clays: Chemical and hydromechanical results from the in-situ alternative buffer material (ABM) test package 2. *Clay Minerals*, 51(2), 129-144.
- Lagaly, G. y Dékány, I. (2013). Colloid clay science Developments in Clay Science (Vol. 5, pp. 243-345): Elsevier.
- Laine, H. y Karttunen, P. (2010). Long-term stability of bentonite. A literature review: Posiva Oy.
- Lamarca-Irisarri, D., Hernández Laguna, A., Huertas, F. J. y Bentabol-Manzanares, M. J. (2018). Illitización hidrotermal de esmectita en el sistema (NH<sub>4</sub>) O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: influencia de la presencia de amonio.

- Leckie, D.A., Schröder-Adams, C. J. y Bloch, Jo. (2000). The effect of paleotopography on the late Albian and Cenomanian sea-level record of the Canadian Cretaceous interior seaway. *Geological Society of America Bulletin*, 112(8), 1179-1198.
- Ledesma, A., Jacinto, A. y Velasco, M. (2006). Temperature buffer test, ENRESA contribution, final report, CIMNE-UPC, DM Iberia.
- Ledesma, A. y Jacinto, A. (2007). Modelling ANDRA experiment “Temperature buffer test”, final report 2007, CIMNE-UPC.
- Lee, J. O., Choi, H. y Lee, J. Y. (2016). Thermal conductivity of compacted bentonite as a buffer material for a high-level radioactive waste repository. *Annals of Nuclear Energy*, 94, 848-855.
- Leone, G., Reyes, E., Cortecchi, G., Pochini, A. y Linares, J. (1983). Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: A stable isotope study. *Clay Minerals*, 18(3), 227-238.
- Linares, J. (1985). The process of bentonite formation in Cabo de Gata, Almería, Spain. *Mineralogica et Petrographica Acta*, 29, 17-33.
- Linares, J., Huertas, F. y Cuadros, F J. (1993). Comportamiento geoquímico de barreras arcillosas: transformaciones hidrotermales en esmectitas alumínicas. *Estudios geológicos*, 49(3), 127-137.
- Lingnau, B.E., Graham, J., Yarechewski, D., Tanaka, N. y Gray, M.N. (1996). Effects of temperature on strength and compressibility of sand-bentonite buffer. *Engineering Geology*, 41(1-4), 103-115.
- López Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, E. (1980). La región volcánica neógena del sureste de España.
- Lloret, A., Villar, M. V. y Pintado, X. (2002). Ensayos THM: Informe de síntesis: Internal Report CIEMAT/DIAE/54520/1/02. FEBEX Report 70-UPC-M-0-04, Barcelona.
- Lloret, A., Romero, E. y Villar, M. V. (2004). FEBEX II Project Final report on thermo-hydro-mechanical laboratory tests. ENRESA-10/04 (pp. 180). Spain: CIEMAT.
- Lloret, A. y Villar, M. V. (2007). Advances on the knowledge of the thermo-hydro-mechanical behaviour of heavily compacted “FEBEX” bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(8-14), 701-715.
- Madsen, F. T. (1998). Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay minerals*, 33(1), 109-129.

- Madsen, F. T. y Müller-Vonmoos, M. (1989). The swelling behaviour of clays. *Applied Clay Science*, 4(2), 143-156.
- Marcial, D. (2004). Comportement hydromécanique et microstructural des matériaux de barrière ouvragée. École nationale des ponts et chaussées (France).
- Martín Barca, M. (2002). Procesos geoquímicos y modificaciones texturales en bentonita febex compactada sometida a un gradiente termohidráulico.
- Martín, M., Cuevas, J. y Leguey, S. (2000). Diffusion of soluble salts under a temperature gradient after the hydration of compacted bentonite. *Applied clay science*, 17(1-2), 55-70.
- Martín, P. L., Barcala, J. M. y Villar, M. V. (2014). Behaviour of a bentonite barrier under thermal and hydraulic gradients: FEBEX mock-up test, 16 years of operation. Paper presented at the Unsaturated Soils: Research and Applications- Proceedings of the 6th International Conference on Unsaturated Soils, UNSAT.
- Marty, N. C. M., Cama, J., Sato, T., Chino, D., Villiéras, F., Razafitianamaharavo, A., . . . Gaucher, E. C. (2011). Dissolution kinetics of synthetic Na-smectite. An integrated experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(20), 5849-5864.
- Masuda, H., O'Neil, J. R., Jiang, W. T. y Peacor, D. R. (1996). Relation between interlayer composition of authigenic smectite, mineral assemblages, I/S reaction rate and fluid composition in silicic ash of the Nankai Trough. *Clays and Clay Minerals*, 44(4), 443-459.
- Mata, C., Romero, E. y Ledesma, A. (2002). Hydro-chemical effects on water retention in bentonite-sand mixtures. Paper presented at the Proceeding of the 3rd International Conference on Unsaturated soil. Recife, Brazil, Swets & Zeitlinger, Lisse.
- Mattei, M., Riggs, N. R., Giordano, G., Guarnieri, L., Cifelli, F., Soriano, C. C., . . . Franciosi, L. (2014). Geochronology, geochemistry and geodynamics of the Cabo de Gata volcanic zone, Southeastern Spain. *Italian Journal of Geosciences*, 133(3), 341-361.
- Matusewicz M., Pulkanen V.M. y Olin M. (2016). Influence of the sample preparation on MX-80 bentonite microstructure. *Clay Minerals*, 51, 189–195.
- McCusker, L.B., Liebau, F. y Engelhardt, G. (2001). Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials



- with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry*, 73(2), 381-394.
- McLaughlin, J.F. y Ver Ploeg, A.J. (2006). Geologic map of the Newcastle 30' x 60' quadrangle, Weston and Niobrara counties, Wyoming, and Pennington and Custer counties, South Dakota: Wyoming State Geological Survey Map Series 71, scale 1:100,000.
- Meunier, A. y Velde, B. (1989). Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist*, 74(9-10), 1106-1112.
- Mitchell, J. K. (1993). *Fundamentals of soil behavior*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc. New York. 437pp.
- Montes-H, G., Duplay, J., Martinez, L. y Mendoza, C. (2003). Swelling–shrinkage kinetics of MX80 bentonite. *Applied Clay Science*, 22(6), 279-293.
- Montes-H, G., Fritz, B., Clement, A. y Michau, N. (2005). Modelling of geochemical reactions and experimental cation exchange in MX80 bentonite. *Journal of environmental management*, 77(1), 35-46.
- Moore, D. M. y Hower, J. (1986). Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite. *Clays and Clay Minerals*, 34(4), 379-384.
- Moore, D. M. y Reynolds, R. C. (1989). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (Vol. 322): Oxford university press Oxford.
- Müller-Vonmoos, M. y Kahr, G. (1983). Mineralogische untersuchungen von Wyoming bentonit MX-80 und Montigel. *Technischer Bericht NTB*, 83.
- Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P., Rantanen, J. y Uusheimo, K. (1987). Diffusion of uranium and chloride in compacted Na-bentonite Technical Report YJT-87-14: Nuclear waste Commission of Finnish Power Companies Helsinki, Finland.
- Norrish, K. y Quirk, J.P. (1954). Crystalline swelling of montmorillonite: Use of electrolytes to control swelling. *Nature*, 173(4397), 255.
- Olchitzky, E. (2002). Couplage hydromécanique et perméabilité d'une argile gonflante non saturée sous sollicitations hydriques et thermiques: courbe de sorption et perméabilité à l'eau. *Ecole des Ponts ParisTech*.
- Pakovský, J. (2005). Resources, characterization studies and evaluation of candidate swelling clays for use in engineered barrier system of geological repositories for HLW. Appendix II. Data IAEA Reseach Contract No. 12746/RO, CEG CTU. Praga. 41 pp.

- Parkhurst, D. L. y Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-resources investigations report, 99(4259), 312.
- Paumier, S., Pantet, A. y Monnet, P. (2008). Evaluation of the organization of the homoionic smectite layers (Na<sup>+</sup> or Ca<sup>2+</sup>) in diluted dispersions using granulometry, microscopy and rheometry. *Advances in colloid and interface science*, 141(1-2), 66-75.
- Pedrerá, A., Marín-L., C., Galindo-Zaldívar, J., Rodríguez-Fernández, L. R. y Ruiz-Constán, A. (2006). Fault and fold interaction during the development of the Neogene-Quaternary Almería-Níjar basin (SE Betic Cordilleras). *Geological Society, London, Special Publications*, 262(1), 217-230.
- Pédro, G. (1994). Les minéraux argileux. *Pédologie*. Eds. Duchaufour, Ph. et Southier B. Masson, Paris, 47-64.
- Plint, A. G., Tyagi, A., Hay, M. J., Varban, B. L., Zhang, H. y Roca, X. (2009). Clinoforms, paleobathymetry, and mud dispersal across the Western Canada Cretaceous foreland basin: evidence from the Cenomanian Dunvegan Formation and contiguous strata. *Journal of Sedimentary Research*, 79(3), 144-161.
- Prost, R., Benchara, A. y Huard, E. (1998). State and location of water adsorbed on clay minerals: consequences of the hydration and swelling-shrinkage phenomena. *Clays and Clay Minerals*, 46(2), 117-131.
- Pusch, R., Karnland, O. y Hökmark, H. (1990). GMM-a general microstructural model for qualitative and quantitative studies of smectite clays: SKB Technical Report 90-43. 94 pp.
- Pusch, R. y Karnland, O. (1996). Physico/chemical stability of smectite clays. *Engineering Geology*, 41(1-4), 73-85.
- Pusch, R. (1999). Is montmorillonite-rich clay of MX-80 type the ideal buffer for isolation of HLW? : Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Pusch, R. (2001). The buffer and backfill handbook. Part 2: Materials and techniques: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Pusch, R., Kasbohm, J. y Thao, H. T. M. (2010). Chemical stability of montmorillonite buffer clay under repository-like conditions—A synthesis of relevant experimental data. *Applied Clay Science*, 47(1-2), 113-119.

- Pusch, R., Yong, R. N. y Nakano, M. (2018). *Geologic Disposal of High-Level Radioactive Waste*: CRC Press.
- Rath, D. L. (1986). Origin and characteristics of Wyoming bentonite deposits. *Public Information Circular*(25), 84-90.
- Rehault, J. P., Boillot, G. y Mauffret, A. (1985). The western Mediterranean basin. *Geological evolution of the Mediterranean Basin* (pp. 101-129): Springer.
- Reyes, E., Huertas, F. y Linares, J. (1977). *Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona norte de Cabo de Gata (Almería)*. Tesis Univ. Granada, 650pp.
- Romero, E. (1999). *Characterisation and thermo-hydro-mechanical behaviour of unsaturated Boom clay: an experimental study*: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Romero, E., Gens, A. y Lloret, A. (2000). Temperature effects on water retention and water permeability of an unsaturated clay. Paper presented at the Unsaturated soils for Asia. Proceedings of the Asian Conference on Unsaturated Soils, UNSAT-ASIA 2000, Singapore, 18-19 May, 2000.
- Romero, E., Villar, M. V. y Lloret, A. (2005). Thermo-hydro-mechanical behaviour of two heavily overconsolidated clays. *Engineering Geology*, 81(3), 255-268.
- Rosborg, B. y Werme, L. (2008). The Swedish nuclear waste program and the long-term corrosion behaviour of copper. *Journal of Nuclear Materials*, 379(1), 142-153. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.025>
- Ross, C. S. y Shannon, E. V. (1926). The minerals of bentonite and related clays and their physical properties 1. *Journal of the American Ceramic Society*, 9(2), 77-96.
- Rytuba, J. J., Arribas, A., Cunningham, C. G., McKee, E. H., Podwysocki, M. H., Smith, James G. y Kelly, W. C. (1990). Mineralized and unmineralized calderas in Spain; Part II, evolution of the Rodalquilar caldera complex and associated gold-alunite deposits. *Mineralium Deposita*, 25(1), S29-S35.
- Saiyouri, N., Hicher, P. Y. y Tessier, D. (1998). Microstructural analysis of highly compacted clay swelling. Paper presented at the Second International Congress on Unsaturated Soils. Unsat'98.
- Saiyouri, N., Hicher, P. Y. y Tessier, D. (2000). Microstructural approach and transfer water modelling in highly compacted unsaturated swelling clays. *Mechanics of Cohesive-frictional Materials: An International Journal on Experiments, Modelling and Computation of Materials and Structures*, 5(1), 41-60.

- Saiyouri, N., Tessier, D. y Hicher, P. Y. (2004). Experimental study of swelling in unsaturated compacted clays. *Clay minerals*, 39(4), 469-479.
- Sánchez Cela, V. (1968). Estudio petrológico de las sucesiones volcánicas del sector central de la formación del Cabo de Gata (Almería). *Estudios Geológicos*, 24, 1-38.
- Sánchez, F. , Van Loon, L. R., Gimmi, T., Jakob, A., Glaus, M. A. y Diamond, L. W. (2008). Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite. *Applied Geochemistry*, 23(12), 3840-3851.
- Sandén, T., Goudarzi, R., de Combarieu, M., Åkesson, M. y Hökmark, H. (2007). Temperature buffer test—design, instrumentation and measurements. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(1-7), 77-92.
- Sauzéat, E., Guillaume, D., Neaman, A., Dubessy, J., François, M., Pfeiffert, C., . . . Cathelineau, M. (2001). Caractérisation fine de l'argile brute MX-80: caractérisation minéralogique, cristalochimique et texturale de l'argile MX-80. ANDRA C RP 1ENG 01-001. 94.
- Savage, D., Wilson, J., Benbow, S., Sasamoto, H., Oda, C., Walker, C., . . . Tachi, Y. (2019). Natural systems evidence for the effects of temperature and the activity of aqueous silica upon montmorillonite stability in clay barriers for the disposal of radioactive wastes. *Applied Clay Science*, 179, 105-146.
- Schofield, R.K. (1935). The pF of water in soil. Paper presented at the Trans. of the Third International Congress on Soil Science, 2, Plenary Session Papers, 30 July-7 August, 1935 Oxford, UK.
- Schramm, L. L. y Kwak, J. C. T. (1982). Thermochemistry of ion exchange and particle interaction in clay suspensions. *Canadian Journal of Chemistry*, 60(4), 486-494.
- Schultz, L. G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *US Geol. Surv. Prof. Pap.*, 391-C.
- Seiphoori, A., Ferrari, A. y Laloui, L. (2014). Water retention behaviour and microstructural evolution of MX-80 bentonite during wetting and drying cycles. *Géotechnique* 64, No. 9, 721–734, <https://doi.org/10.1680/geot.14.P.017>.
- Shainberg, I. y Otoh, H. (1968). Size and shape of montmorillonite particles saturated with Na/Ca ions (inferred from viscosity and optical measurements). *Israel Journal of Chemistry*, 6(3), 251-259.

- Shomer, I. y Mingelgrin, U. (1978). A direct procedure for determining the number of plates in tactoids of smectites. The Na/Ca-montmorillonite case. *CLAYS CLAY MINER. Clays Clay Miner.*, 26(2), 135.
- Sing, K. S. W. , Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J. y Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- SKB. (2008). Aspö Hard Rock Laboratory. Annual report 2007. Stockholm, Sweden: Svensk Karnbränslehantering. AB SKB TR-08-10
- Skipper, N. T., Refson, K. y McConnell, J. D. C. (1991). Computer simulation of interlayer water in 2: 1 clays. *The Journal of Chemical Physics*, 94(11), 7434-7445.
- Slaughter, M. y Earley, J. W. (1965). Mineralogy and geological significance of the Mowry bentonites, Wyoming: Geological Society of America.
- Smellie, J. (2001). Wyoming bentonites. Evidence from the geological record to evaluate the suitability of bentonite as a buffer material during the long-term underground containment of radioactive wastes: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Soriano, C. C., Cas, R. A. F., Riggs, N. R. y Giordano, G. (2016). Submarine volcanism of the Cabo de Gata magmatic arc in the Betic-Rif Orogen, SE Spain: processes and products.
- Soriano, C. C., Giordano, G., Riggs, N. R., Porreca, M., Bonamico, A., Iosimi, D., . . . Guarnieri, L. (2014). Geologic map, volcanic stratigraphy and structure of the Cabo de Gata volcanic zone, Betic-Rif orogen, SE Spain. *Italian Journal of Geosciences*, 133(3), 325-340.
- Sposito, G. (1984). *The surface chemistry of soils*: Oxford university press.
- Stępkowska, E. T. (1990). Aspects of the clay/electrolyte/water system with special reference to the geotechnical properties of clays. *engineering geology*, 28(3-4), 249-267.
- Sun, H., Mašín, D., Najser, J., Neděla, V. y Navrátilová, E. (2018). Bentonite microstructure and saturation evolution in wetting–drying cycles evaluated using ESEM, MIP and WRC measurements. *Géotechnique*, 1-14.



- Sutherland, W.M. (2007). Geologic map of the Sundance 30' x 60' quadrangle, Crook and Weston counties, Wyoming, and Lawrence and Pennington counties, South Dakota: Wyoming State Geological Survey Map Series 78, scale 1:100.000.
- Suzuki, S., Sato, H., Ishidera, T. y Fujii, N. (2004). Study on anisotropy of effective diffusion coefficient and activation energy for deuterated water in compacted sodium bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68(1-2), 23-37.
- Svensson, D., Dueck, A., Nilsson, U., Olsson, S., Sanden, T., Lydmark, S. y Hansen, S. (2011). Alternative buffer material. Status of the ongoing laboratory investigation of reference materials and test package 1 (No. SKB-TR--11-06). Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Svensson D. (2015) The Bentonite Barrier. Swelling Properties, Redox Chemistry and Mineral Evolution. Doctoral dissertation, Faculty of Engineering, Lund University, Sweden.
- Tang, A. M. (2005). Effet de la température sur le comportement des barrières de confinement (Doctoral dissertation). Sciences of the Universe [physics]. Ecole des Ponts ParisTech.
- Thorsager, P., Börgesson, L., Johannesson, L. y Sandén, T. (2002). Canister retrieval test report on installation. SKB International Progress Report IPR-02-30.
- Tournassat, C., Grangeon, S., Leroy, P. y Giffaut, E. (2013). Modeling specific pH dependent sorption of divalent metals on montmorillonite surfaces. A review of pitfalls, recent achievements and current challenges. *American Journal of Science*, 313(5), 395-451.
- Tournassat, C., Bourg, I. C., Steefel, C. I. y Bergaya, F. (2015). Surface Properties of Clay Minerals Developments in Clay Science (Vol. 6, pp. 5-31): Elsevier.
- Tripathy, S., Sridharan, A. y Schanz, T. (2004). Swelling pressures of compacted bentonites from diffuse double layer theory. *Canadian Geotechnical Journal*, 41(3), 437-450.
- Valter, M. y Plötze, M. (2013). Characteristics of variably saturated granular bentonite after long-term storage at near-field relevant temperatures. *Clay Minerals*, 48(2), 343-361.
- Van Geet, M. y Dohrmann, R. (2016). Overview of the clay-mineralogy studies presented at the 'Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement' meeting, Brussels, March 2015. *Clay Minerals*, 51(2), 125-128.

- Van Olphen, H. (1963). An introduction to clay colloid chemistry, for clay technologists, geologists, and soil scientists (Wiley-Interscience Ed. 2nd edition ed.).
- Vašíček, R. (2008). Research on the Thermophysical Behaviour of Engineered Barrier Material Under Extreme Conditions: Doctoral Thesis to Obtain the Academic Title of " Doctor", Abbreviated to " Ph. D.": Czech Technical University in Prague.
- Verburg, K. y Baveye, P. (1994). Hysteresis in the binary exchange of cations on 2: 1 clay minerals: A critical review. *Clays and clay minerals*, 42(2), 207-220.
- Villar, M. V., Cuevas, J. y Martin, P. L. (1996). Effects of heat/water flow interaction on compacted bentonite: Preliminary results. *Engineering Geology*, 41(1-4), 257-267.
- Villar, M. V. (2001). Caracterización termo-hidro-mecánica de una bentonita de Cabo de Gata. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 396 pp.
- Villar, M. V. (2002). Thermo-hydro-mechanical characterisation of a bentonite from Cabo de Gata A study applied to the use of bentonite as sealing material in high level radioactive waste repositories. Publicación técnica.(Empresa Nacional de Residuos Radiactivos)(4), 15-258.
- Villar, M. V. y Lloret, A. (2004). Influence of temperature on the hydro-mechanical behaviour of a compacted bentonite. *Applied Clay Science*, 26(1-4), 337-350.
- Villar, M. V. (2005). MX-80 Bentonite. Thermal-Hydro-Mechanical Characterisation Performed at CIEMAT in the Context of the Prototype Project (No. CIEMAT--1053). Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas.
- Villar, M. V., García-Siñeriz, J. L., Bárcena, I. y Lloret, A. (2005a). State of the bentonite barrier after five years operation of an in situ test simulating a high level radioactive waste repository. *Engineering Geology*, 80(3-4), 175-198. ISSN 0013-7952
- Villar, M. V., Martin, P. L. y Barcala, J. M. (2005b). Modification of physical, mechanical and hydraulic properties of bentonite by thermo-hydraulic gradients. *Engineering Geology*, 81(3), 284-297. ISSN 0013-7952
- Villar, M. V. (2006). FEBEX Project: Final Report: Post-mortem Bentonite Analysis: ENRESA.

- Villar, M. V., Pérez del Villar, L., Martín, P. L., Pelayo, M., Fernández, A. M., Garralón, A., . . . Astudillo, J. (2006a). The study of Spanish clays for their use as sealing materials in nuclear waste repositories: 20 years of progress.
- Villar, M. V., **Gómez-Espina, R.** y Martín, P. L. (2006b). Behaviour of MX-80 Bentonite at Unsaturated Conditions and under Thermo-Hydraulic Gradient-Work Performed by CIEMAT in the Context of the TBT Project-Behaviour of M X-80 Bentonite at Unsaturated Conditions and under Thermo-Hydraulic Gradient-Work Performed by CIEMAT in the Context of the TBT Project (No. CIEMAT—1081).
- Villar, M. V. (2007). Water retention of two natural compacted bentonites. *Clays and Clay Minerals*, 55(3), 311-322.
- Villar, M. V. y **Gómez-Espina, R.** (2007). Retention curves of two bentonites at high temperature. *Experimental unsaturated soil mechanics* (pp. 267-274): Springer.
- Villar, M. V. y Lloret, A. (2008). Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite. *Applied Clay Science*, 39(1-2), 38-49.
- Villar, M. V., Fernández, A. M., Martín, P.L., Barcala, J.M., **Gómez-Espina, R.** y Rivas, P. (2008). Effect of Heating/Hydration on Compacted Bentonite: Tests in 60-cm Long Cells: Centro de Investigaciones Energeticas Medioambientales y Tecnologicas (CIEMAT).
- Villar, M. V. y **Gómez-Espina, R.** (2009). Report on thermo-hydro-mechanical laboratory tests performed by CIEMAT on FEBEX bentonite 2004-2008 (No. CIEMAT--1178). Centro de Investigaciones Energeticas Medioambientales y Tecnologicas (CIEMAT).
- Villar, M. V., **Gómez-Espina, R.** y Gutiérrez-Nebot, L. (2012). Basal spacings of smectite in compacted bentonite. *Applied Clay Science*, 65, 95-105.
- Villar, M. V., **Gómez-Espina, R.**, Martín, P.L. y Barcala, J.M. (2012). Tests in thermo-hydraulic cells to simulate the behaviour of engineered barriers. In: Laloui, L. y Ferrari, A. (Eds.): *Multiphysical Testing of Rocks and Shales*. Springer Series in Geomechanics and Geoengineering, pp. 137-142. Springer, Berlin. ISBN: 978-3-642-32491-8.
- Villar, M. V., **Gómez-Espina, R.**, Campos, R., Gutierrez-Nebot, L. y Barrios, I. (2014). Retention curves of bentonite under a microstructural perspective. In 6th International Conference on Unsaturated Soils, UNSAT 2014. Taylor and Francis-Balkema.

- Villar, M. V., Gutiérrez-Rodrigo, V., Iglesias, R. J., Campos, R. y Gutiérrez-Nebot, L. (2016a). Changes in the microstructure of compacted bentonite caused by heating and hydration. In E3S Web of Conferences (Vol. 9, p. 18001). EDP Sciences.
- Villar, M. V., Iglesias, R. J., Abós, H., Martínez, V., De la Rosa, C. y Manchón, M. A. (2016b). FEBEX-DP onsite analyses report. Nagra Arbeitsbericht NAB, 16-012.
- Villar, M. V. (2017). FEBEX-DP Postmortem THM/THC Analysis Report. Nagra Arbeitsbericht, NAB 16-017. Nagra, Wettingen, Switzerland., 147 pp.
- Villar, M. V., Iglesias, R. J., Gutiérrez-Álvarez, C. y Carbonell, B. (2018a). Hydraulic and mechanical properties of compacted bentonite after 18 years in barrier conditions. *Applied Clay Science*, 160, 49-57.
- Villar, M.V., Iglesias, R.J., Gutiérrez-Alvarez, C., Carbonell, B., Campos, R., Campos, G., Martín, P.L. y Castro, B. (2018b). FEBEX-DP: Thermo-hydro-mechanical postmortem analysis of bentonite performed at CIEMAT. Technical Report CIEMAT/DMA/2G216/2/16, Nagra Arbeitsbereich NAB 16-024, Wettingen (136 pp).
- Wallis, I., Idiart, A., Dohrmann, R. y Post, V. (2016). Reactive transport modelling of groundwater-bentonite interaction: Effects on exchangeable cations in an alternative buffer material in-situ test. *Applied Geochemistry*, 73, 59-69.
- Washburn, E. W. (1921). The dynamics of capillary flow, physical review.
- Webb, P. A. y Orr, C. (1997). Analytical methods in fine particle technology: Micromeritics Instrument Corp.
- Wersin, P., Curti, E. y Appelo, C.A.J. (2004). Modelling bentonite–water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects. *Applied Clay Science*, 26(1-4), 249-257.
- Wersin, P., Johnson, L.H. y McKinley, I.G. (2007). Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100 C: A critical review. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(8-14), 780-788.
- Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P. y Karnland, O. (1994). A surface chemical model of the bentonite-water interface and its implications for modelling the near field chemistry in a repository for spent fuel: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Wroth, C.P. y Houlsby, G.T. (1985). Soil mechanics-property characterization and analysis procedures. Proceedings of the eleventh international conference on soil

- mechanics and foundation engineering, San Francisco, 12-16 Publication of: Balkema (AA).
- Yahia-A1sa, M., Delage, P. y Cui, Y.J. (2001). Suction–water content relationship in swelling clays. Paper presented at the Clay Science for Engineering: Proceedings of the International Symposium on Suction, Swelling, Permeability and Structure of Clays. Balkema, Rotterdam.
- Yang, S.R., Huang, W.H. y Chung, S.H. (2015). Combined Effects of Temperature and Moisture Content on Soil Suction of Compacted Bentonite. *Journal of Marine Science and Technology*, 23(3), 281-287.
- Ye, W. M., Zheng, Z. J., Chen, B., Chen, Y. G., Cui, Y. J. y Wang, J. (2014). Effects of pH and temperature on the swelling pressure and hydraulic conductivity of compacted GMZ01 bentonite. *Applied Clay Science*, 101, 192-198. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.08.002>
- Ye, W. M., He, Y., Chen, Y. G., Chen, B. y Cui, Y. J. (2016). Thermochemical effects on the smectite alteration of GMZ bentonite for deep geological repository. *Environmental Earth Sciences*, 75(10), 906.
- Yoon, S., Cho, W., Lee, C. y Kim, G. Y. (2018). Thermal Conductivity of Korean Compacted Bentonite Buffer Materials for a Nuclear Waste Repository. *Energies*, 11(9), 2269.